Über
o-Aminobenzolmerkaptan und o-Phenolmerkaptan.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philisophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Georg Siebert
aus Auerbach (Hessen).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Marburg i. H.
Chr. Schaaf, Spizialdruckerei für Dissertationen.
1914.

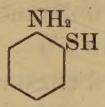
Von der philosophischen Fakultät der Universität Marburg als Dissertation angenommen am 20. Februar 1914.

Berichterstatter: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke.

Dem Andenken meines Vaters.

Allgemeiner Teil.

Das o-Aminobenzolmerkaptan oder o-Aminothiophenol (I) ist im Gegensatz zu den isomeren

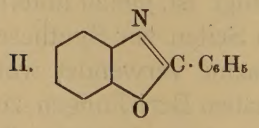
I. 

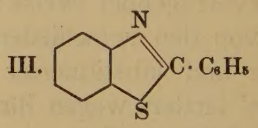
Verbindungen, dem p- und m-Aminobenzolmerkaptan, welche in den letzten Jahren von Zincke und Jörg[1]) und von Zincke und Müller[2]) rein dargestellt und eingehend untersucht worden sind, schon lange bekannt und hinsichtlich zahlreicher Reaktionen, zu denen es infolge der ortho-Stellung der beiden Substituenten in hervorragender Weise befähigt ist, genau untersucht und von den verschiedensten Seiten zur Synthese einfacher und substituierter Thiazine verwendet worden, welch' letztere wegen ihrer nahen Beziehungen zu den Schwefelfarbstoffen ganz besonderes Interesse boten. In der Literatur wird das Merkaptan zum ersten Mal von Glutz und Schrank[3]) erwähnt, welche es durch

[1]) Ber. 42, 3362. 43, 3443. 44, 614.
[2]) Ber. 46, 775. 46, 1777.
[3]) J. p. Ch. (2) 2, 224.

Reduktion des Chlorides der Nitrobenzolsulfosäure bereiteten, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitrobenzol erhalten worden war. Da aber nach späteren Untersuchungen von Limpricht[1]) auf die angegebene Weise drei isomere Säuren entstehen, so ist es zweifelhaft, ob die Genannten ein einheitliches Produkt in Händen gehabt haben. Ein Disulfid ist von Schmidt[2]) durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Acetanilid gewonnen worden. Jedoch stimmen seine Angaben mit späteren Beobachtungen nicht überein.

Zum ersten Mal in größerer Menge rein dargestellt und eingehend untersucht wurde das Merkaptan von A. W. Hofmann[3]). Durch Einwirkung von Schwefel auf Phenylbenzamid erhielt der genannte Forscher einen Körper von hervorragendem Krystallisationsvermögen, der sich bei näherer Untersuchung als das Schwefelanalogon eines von Ladenburg[4]) durch Kondensation von o-Aminophenol mit Benzoylchlorid erhaltenen Körpers erwies. Während jedoch der, Sauerstoff im Ring enthaltende, Körper (II) mit

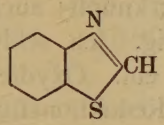




Leichtigkeit durch Säuren gespalten werden kann, er-

[1]) Ber. 8, 431.
[2]) Ber. 9, 1168.
[3]) Ber. 12, 2363. 13, 20 u. 1230. 20, 2260.
[4]) Ber. 9, 1524. 10, 1123.

wies sich der schwefelhaltige Ring (III) als wesentlich stabiler gegenüber dem Einfluß spaltender Agentien. Es gelingt nur unter dem Einflusse schmelzenden Kali's den Ring zu sprengen, wobei die zu erwartenden Spaltprodukte, Benzoesäure und o-Aminobenzolmerkaptan, erhalten werden. Die Tendenz zur Bildung des schwefelhaltigen Fünfringes ist eine enorme. Durch Behandeln mit Benzoylchlorid geht das o-Aminobenzolmerkaptan augenblicklich wieder in den Ausgangskörper, das μ-Phenylbenzthiazol (III), über. Benzthiazol (IV) selbst entsteht durch Behandlung des Merkaptans mit Ameisensäure unter Austritt von Wasser; dieser Körper steht, wie ein Vergleich der Formel-

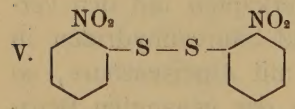
IV. 

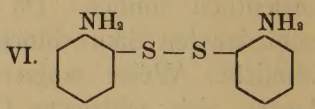
bilder zeigt, zum Chinolin in demselben Verhältnis wie Thionaphten zu Naphtalin; demgemäß ist das Verhalten dieses Thiazols dem des Chinolins außerordentlich ähnlich. Da das Merkaptan mit den verschiedensten Säurechloriden und Säureanhydriden in ähnlicher Weise reagiert wie mit Ameisensäure, so lassen sich zahlreiche Derivate des genannten Benzthiazols darstellen.

Die Darstellung des o-Aminobenzolmerkaptans ist nach dieser von Hofmann ausgearbeiteten Methode verhältnismäßig umständlich. Um auf einfacherem Wege ohne eine lästige Kalischmelze zu dem Körper

zu gelangen, schien das von Blanksma[1]) und von Wohlfahrt[2]) dargestellte und näher untersuchte o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid (V) ein wohlfeiles und leicht zugängliches Ausgangsmaterial zu sein. Auf Veranlassung von Herrn Geh.-Rat Professor Dr. Zincke habe ich dahinzielende Versuche unternommen.

Die in alkoholischer Suspension mittels Zinn und Salzsäure ausgeführte Reduktion führte auch zu dem gewünschten Resultat. Indessen war die Isolierung des Merkaptans aus der zinnhaltigen Lösung wegen der zur vollständigen Ausfällung des Zinns nötigen starken Verdünnung und der sonstigen bekannten lästigen Übelstände bei der Entzinnung, besonders bei der Darstellung größerer Mengen des Merkaptans, mit Schwierigkeiten verknüpft; auch ließen die Ausbeuten zu wünschen übrig. Ich schlug daher den Umweg über das Disulfid ein. Oxydiert man die stark salzsaure, zinnhaltige Reduktionsflüssigkeit in der Wärme mit Eisenchlorid, so scheidet sich beim Abkühlen das salzsaure Salz des Diaminodisulfids ab, welches durch Behandeln mit Soda leicht in das freie o,o'-Diaminodiphenyldisulfid (VI) übergeführt werden kann.



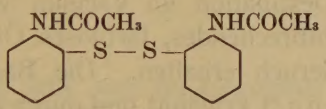


Dieser Körper ist von Möhlau[3]) durch partielle Reduktion des o,o'-Dinitrodiphenyldisulfids mittels

[1]) C. 1901, I, 1363.
[2]) J. pr. Ch. 66, 551
[3]) Ber. 45, 134.

Hydrazinhydrat dargestellt worden. Die vollständige Reduktion mittels Zinn und Salzsäure und nachherige Oxydation mittels Eisenchlorid zum Aminodisulfid scheint mir jedoch durch die Billigkeit des Verfahrens gegenüber der Reduktion mit Hydrazinhydrat den Vorzug zu verdienen.

Das salzsaure Salz der Disulfidbase ist in stark salzsaurer, wässriger oder verdünnt alkoholischer Lösung recht schwer löslich, eine Eigenschaft, die zur Isolierung des Salzes aus der stark zinnhaltigen Reduktionsflüssigkeit von wesentlicher Bedeutung ist. Behandelt man das Diaminodisulfid in der Wärme mit Essigsäureanhydrid, so erhält man die schwerlösliche Diacetylverbindung (VII).

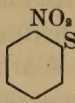
VII. 

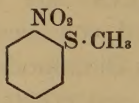
Durch Behandeln mit Natriumsulfid in alkalischer Lösung läßt sich das Diaminodisulfid unschwer in den einfachsten Körper dieser Reihe, in das o-Aminobenzolmerkaptan (I), überführen. Da das o-Aminobenzolmerkaptan, wie weiter oben dargetan wurde, nach den verschiedensten Richtungen eingehend untersucht ist, wurde nach der Ausarbeitung dieser neuen Darstellungsmethode von einer weiteren Bearbeitung dieses Körpers abgesehen.

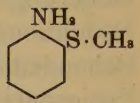
Die weiteren Untersuchungen beziehen sich auf die Darstellung und das Verhalten der Methylverbindung des o-Aminobenzolmerkaptans gegenüber Halogenen und Oxydationsmitteln.

Zur Darstellung diente ein von Zincke und Jörg[1]) in der para-Reihe mit Vorteil angewandtes Verfahren.

o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid (V) wird mittels Traubenzucker nach Claaß[2]) zum o-Nitrothiophenol (VIII) reduziert und dieses mit Dimethylsulfat methyliert. Das o-Nitrophenylmethylsulfid (IX) wird mit Zinkstaub und Salzsäure zum o-Aminophenylmethylsulfid (X) reduziert.

VIII. 

IX. 

X. 

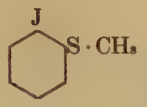
Durch Destillation im Vacuum wird der Körper als stark lichtbrechendes, farbloses Öl von naphtalinähnlichem Geruch erhalten. Die Base wird bereits von Hofmann[3]) erwähnt und durch ihr Platindoppelsalz näher charakterisiert. Hofmann gewann sie durch Einwirkung eines Moleküls Jodmethyl auf ein Molekül o-Aminobenzolmerkaptan und nachheriges Zersetzen des jodwasserstoffsauren Salzes des Methylsulfids mit Alkali. Außer einer Analyse des salzsauren Salzes und einer Angabe über die Diazotierbarkeit fehlen weitere Untersuchungen über diesen Körper.

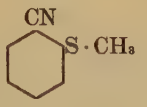
Das salzsaure Salz des o-Aminophenylmethylsulfids läßt sich, wie gesagt, leicht diazotieren und in andere Verbindungen überführen. Ich stellte auf diese

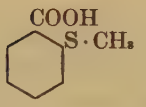
---

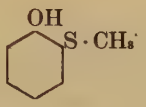
[1]) Ber. 44, 620 Anmerkung.
[2]) Ber. 45, 2424.
[3]) Ber. 20, 1793.

Weise nach bekannten Reaktionen das o-Jodphenylmethylsulfid (XI), das o-Sulfmethylbenzonitril (XII) und daraus durch Verseifung die o-Sulfmethylbenzoesäure (XIII) dar, die sich naturgemäß als indentisch erwies mit dem von Friedländer beschriebenen Methyläther der Thiosalicylsäure.

XI. 

XII. 

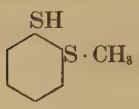
XIII. 

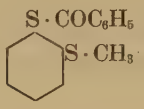
XIV. 

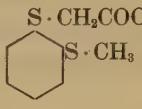
Die Diazolösung läßt sich im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen in der para- und meta-Reihe leicht verkochen. Diese Reaktion führt zu dem bislang noch nicht dargestellten S-Methyläther des o-Phenolmerkaptans (XIV), welchen Körper ich in den Kreis meiner Untersuchungen mit einbezog und auf welchen später ausführlich zurückgekommen wird. Des weiteren läßt sich aus der Diazoverbindung vermittels der Leuckartschen Xanthogenmethode der Monomethyläther des o-Benzoldimerkaptans (XV) gewinnen. Da jedoch eingehende Untersuchungen der o-Benzoldimerkaptans von J. Pollack[1]) angekündigt sind, wurde außer der Darstellung einiger schön krystalli-

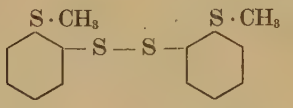
[1]) Wiener Monatshefte für Chemie 34, 915.

sierender Derivate von einer eingehenden Untersuchung dieses Körpers Abstand genommen.

XV. 

XVI. 

XVIII. 

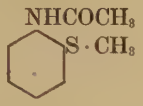
XVII. 

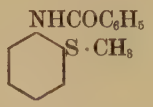
Der Monomethyläther des o-Benzoldimerkaptans (XV) ist ein Öl von widerlichem Geruch; es wurde zur Charakterisierung die Benzoylverbindung (XVI) hergestellt. Das durch Oxydation mit Eisenchlorid erhaltene Disulfid (XVII) sowie das durch Condensation mit Chloressigsäure erhaltene Derviat der Thioglykolsäure (XVIII) sind prächtig krystallisierende Verbindungen.

Um die Einwirkung von Halogen und Oxydationsmitteln auf das o-Aminophenylmethylsulfid zu studieren, war es erforderlich die Aminogruppe durch Acetylieren zu schützen. Die Einführung der Acetylgruppe führt zu dem schön krystallisierenden o-Acetaminophenylmethylsulfid (XIX).

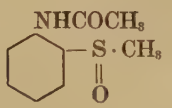
Wie sich im Verlaufe der Untersuchungen herausstellte, bietet die Benzoylverbindung (XX) in vielen Fällen, insbesondere bei der Chlorierung, gegenüber der Acetylverbindung mancherlei Vorteile. Die

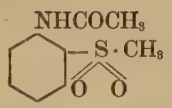
Benzoylierung gelingt leicht nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid.

XIX. 

XX. 

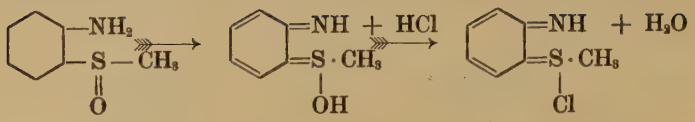
Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd liefert das o-Acetaminophenylmethylsulfid zunächst das o-Acetaminophenylmethylsulfoxyd (XXI) und bei weiterer Einwirkung das Sulfon (XXII).

XXI. 

XXII. 

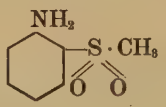
Die Acetylgruppe des Sulfoxyds läßt sich durch Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck leicht abspalten, wobei das o-Aminophenylmethylsulfoxyd (XXIII) gebildet wird. Das salzsaure Salz dieser Base wird beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure intensiv blau gefärbt. Leider war es trotz verschiedener Versuche nicht möglich den Farbstoff zu isolieren. Wenn man jedoch in Erwägung zieht, daß bei der entsprechenden Verbindung der meta-Reihe keine derartigen Farberscheinungen auftreten, während die entsprechende para-Verbindung ganz ähnliche, intensive Färbungen gibt, so erscheint es gerechtfertigt unter dem Einfluß von Säuren eine Umlagerung nach folgendem Schema anzunehmen:

XXIII.



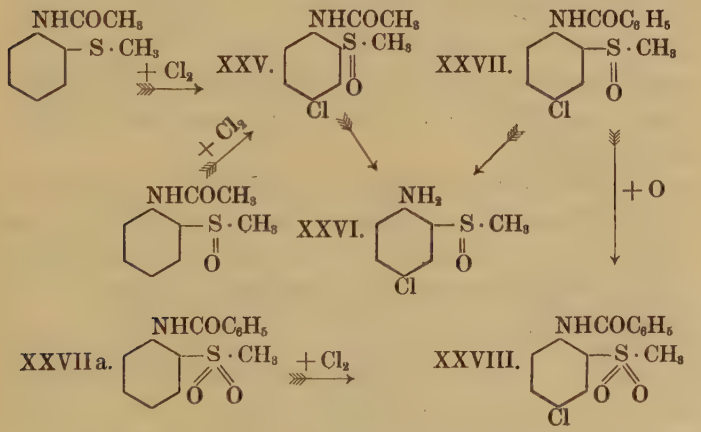
Aus dem o-Acetaminophenylmethylsulfon erhält man durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure das salzsaure Salz des o-Aminophenylmethylsulfons und daraus mit Natriumacetat leicht die freie Base selbst (XXIV).

XXIV.

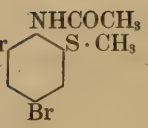


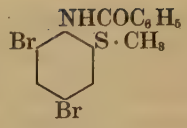
Läßt man auf das o-Acetaminophenylmethylsulfid in Eisessiglösung Chlor einwirken, so erhält man neben viel Schmieren in schlechter Ausbeute einen schön krystallisierenden Körper (XXV), aus welchem mit Alkali leicht die Acetylgruppe abgespalten werden konnte (XXVI). Das starke Verharzen bei der Chlorierung gab die Veranlassung die Benzoylverbindung in den Kreis der Untersuchungen mit einzubeziehen, da diese bei der Chlorierung ein fast reines Produkt (XXVII) ergab; wurde dieses verseift, so erhielt man denselben Körper (XXVI) wie bei der Verseifung der Acetylverbindung. Die Untersuchung ergab, daß in dem Körper ein kernchloriertes Sulfoxyd (XXVI) vorliegt. Es scheint sich bei der Chlorierung neben dem Eintritt eines Atoms Chlor in den Kern intermediär ein Perchlorid zu bilden, welches sich so-

fort unter Bildung des Sulfoxyds zersetzt. Oxydiert man den bei der Chlorierung der Benzoylverbindung erhaltenen Körper (XXVII) in Eisessiglösung mit Wasserstoffsuperoxyd, so geht der Schwefel unter Bildung des Sulfons in den sechswertigen Zustand über; der erhaltene Körper (XXVIII) erweist sich als identisch mit der Verbindung, die man durch Chlorieren des o-Benzoylaminophenylmethylsulfons (XXVIIa) erhält. Endlich wurde durch Chlorierung des o-Acetaminophenylmethylsulfoxyds derselbe Körper erhalten wie aus dem Methylsulfid, womit die Konstitution obiger Chlorprodukte endgültig bewiesen wurde. Es ergeben sich somit folgende Zusammenhänge:

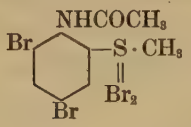


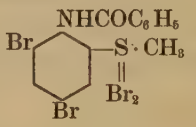
Läßt man Brom in Eisessiglösung auf das Acetyl- bzw. Benzoylaminophenylmethylsulfid einwirken, so erhält man lediglich kernsubstituierte Körper, denen wahrscheinlich folgende Konstitution zukommt (XXIX u. XXX).

XXIX. 

XXX. 

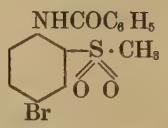
Wird die Bromierung in Chloroformlösung vorgenommen, so tritt, wie die Farbe der Lösung erkennen läßt, wohl zunächst Bildung von Perbromiden (XXXI u. XXXII) ein; diese sind jedoch äußerst unbeständig und gehen beim Stehen an der Luft, schneller

XXXI. 

XXXII. 

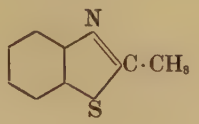
beim Anreiben mit etwas Bisulfitlauge, unter Abgabe von Brom in die oben genannten Bromderivate über.

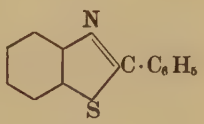
Behandelt man das o-Benzoylaminophenylmethylsulfon in Eisessiglösung mit Brom, so nimmt es nur ein Atom Brom auf und man erhält das in para-Stellung zur Aminogruppe gebromte Sulfon (XXXIII).

XXXIII. 

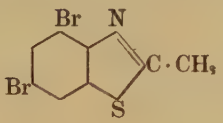
Sehr eigenartig und unerwartet verläuft die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Acetyl- bzw. Benzoylaminophenylmethylsulfid. Die Tendenz zur

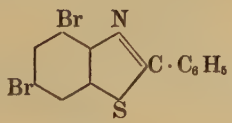
Bildung des Fünfringes ist, wie schon eingangs erwähnt wurde, so groß, daß die am Schwefel haftende Methylgruppe abgespalten wird. Es entsteht so aus der Acetylverbindung das μ-Methylbenzthiazol[1]) (XXXIV) und aus der Benzoylverbindung das μ-Phenylbenzthiazol[2]) (XXXV).

XXXIV. 

XXXV. 

Aus den Dibromderivaten der Acetyl- bzw. Benzoylverbindung (s. S. 16) erhält man auf diese Weise das μ-Methyl- bzw. μ-Phenyldibrombenzthiazol (XXXVI und XXXVII).

XXXVI. 

XXXVII. 

Man kann diese Übergänge in ein heterocyklisches Ringsystem wohl so deuten, daß das Acetyl- bzw. Benzoylaminophenyl-methylsulfid in dem vorliegenden Falle in der Enolform reagiert und diese unter dem Einfluße des Phosphoroxychlorids Methylalkohol abspaltet und so den Fünfring bildet. Weniger Wahrscheinlichkeit hat die Auffassung für sich, daß zunächst

---

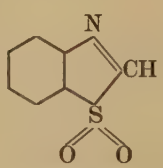
[1]) Ber. 13, 21.

[2]) Ber. 12, 2360.

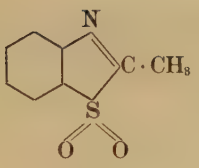
unter Abspaltung von Acetyl- bzw. Benzoylchlorid und Chlormethyl vollständige Verseifung zu Aminomerkaptan eintritt und daß dieses sodann mit den bei der Verseifung gebildeten Säurechloriden unter Ringbildung in Reaktion tritt.

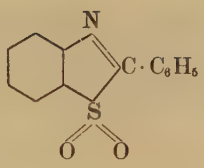
Die Reaktion wurde auch auf das Sulfoxyd und auf das Sulfon ausgedehnt. Merkwürdigerweise wird das Sulfoxyd bei dieser Behandlung mit Oxychlorid reduziert und man erhält ein Thiazol. Aus dem Sulfon dagegen wurde der erwartete Körper erhalten. Allerdings geht hierbei die Bildung des Fünfringes bei weitem nicht so glatt vor sich wie bei dem Sulfid, eine Tatsache, die vielleicht durch den stärker sauren Charakter des sechswertigen Schwefels eine Erklärung finden kann. Es wurden auf diese Weise das Benzosulfazol[1]) (XXXVIII) das μ-Methyl- und μ-Phenylbenzosulfazol (XXXIX u. XL) dargestellt.

XXXVIII.

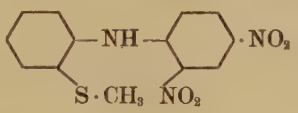


[1]) Derartige Körper, welche in einem Ringsystem eine Sulfurylgruppe (SO_2) enthalten, sind bis jetzt noch verhältnismäßig wenig untersucht. Claasz (Ber. 45, 751) hat neuerdings eine Reihe von Körpern beschrieben, die die Sulfurylgruppe im Sechsring enthalten und die sich vom Benzthiazin und dessen Derivaten dadurch ableiten, daß an den Schwefel zwei Atome Sauerstoff angelagert sind. Claasz zeigte, das diese Sulfazone recht wertvolle Komponenten für eine Reihe von Farbstoffen bilden, die er als Sulfazonfarbstoffe bezeichnet.

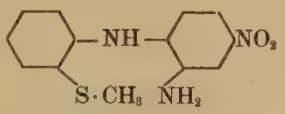
XXXIX. 

XL. 

Das o-Aminophenylmethylsulfid verhält sich in einigen Reaktionen genau wie Anilin. Zincke und Jörg[1]) haben in der isomeren para-Reihe die Einwirkung von Dinitrochlorbenzol und von Chinonen auf das p-Aminophenylmethylsulfid in dieser Richtung untersucht. Die Anwesenheit der schwefelhaltigen Gruppe bewirkt eine beträchtliche Farbvertiefung der Verbindungen gegenüber den entsprechenden Anilinderivaten. Die Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf das o-Aminophenylmethylsulfid führt zu einem Diphenylaminderivat von folgender Konstitution (XLI).

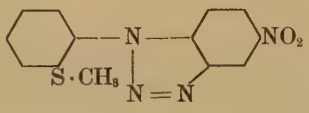
XLI. 

Durch partielle Reduktion dieser Verbindung mit Natriumsulfid erhält man folgendes Reduktionsprodukt (XLII):

XLII. 

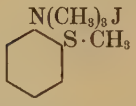
[1]) Ber. 43, 3443.

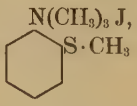
welches mit salpetriger Säure leicht in ein Azimidoderivat von nachstehender Konstitution übergeführt werden kann:

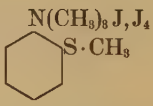


Die nähere Untersuchung dieser Verbindung steht noch aus.

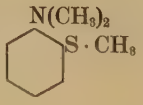
Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das o-Aminophenylmethylsulfid erhält man das o-Sulfmethylphenyltrimethylammoniumjodid (XLIII); ein Sulfoniumjodid ließ sich dagegen nicht darstellen. Durch Behandeln mit Jod lassen sich an das Jodid noch zwei bzw. vier Atome Jod anlagern und man erhält auf diese Weise die beiden sehr schön krystallisierenden Perjodide (XLIV u. XLV).

XLIII. 

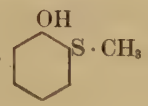
XLIV. 

XLV. 

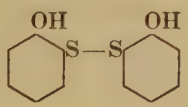
Erhitzt man das Ammoniumjodid über seinen Schmelzpunkt, so erhält man unter Abspaltung von Jodmethyl das Dimethyl-o-aminophenylmethylsulfid (XLVI).

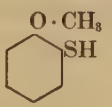
XLVI. 

Durch Verkochen der Diazolösung des o-Aminophenylmethylsulfids erhält man, wie schon erwähnt, den S-Monomethyläther des o-Phenolmerkaptans (XLVII).

XLVII. 

Das o-Phenolmerkaptan wird in der Literatur zum ersten Male von Haitinger[1]) erwähnt und zwar stellte dieser es durch Einwirkung von Schwefel auf trockenes Phenolnatrium dar. Durch Reduktion des bei dieser Reaktion entstehenden o,o'-Dioxydiphenyldisulfids (XLVIII) erhielt der genannte Forscher das o-Phenolmerkaptan als stark lichtbrechende Flüssigkeit von äußerst intensivem Geruch. Friedländer und Mauthner[2]) erhielten das Merkaptan aus o-Aminophenol vermittels der Leuckartschen Xanthogenmethode. Der O-Methyläther (IL) wurde von Gattermann[3]) durch Reduktion der entsprechenden Sulfinsäure dargestellt, welch letztere er

XLVIII. 

IL. 

nach einer von ihm ausgearbeiteten allgemein brauchbaren Reaktion aus Anisoldiazoniumsulfat mittels

---

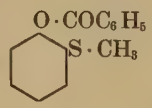
[1]) Wiener Monatshefte für Chemie IV, 165.
[2]) C. 1904, II, 1176.
[3]) Ber. 32, 1147.

schwefliger Säure und Kupferpulver darstellte. Der Dimethyläther endlich entsteht aus dem eben erwähnten O-Monomethyläther leicht vermittels alkoholischem Kali und Jodmethyl.

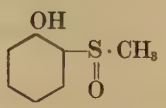
Es ist mir somit durch die oben angeführte Darstellung des S-Monomethyläthers gelungen eine noch vorhandene Lücke auszufüllen.

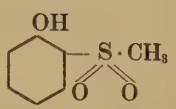
Die Diazolösung des o-Aminophenylmethylsulfids unterscheidet sich durch die Möglichkeit sie durch Verkochen in ein Phenol überzuführen wesentlich von den isomeren para- und meta-Verbindungen, aus welchen ein Phenol nicht erhalten werden konnte[1]).

Das o-Phenolmethylsulfid ist ein hellgelbes Öl von stark anhaftendem, durchdringenden phenolartigem Geruch. Zu seiner näheren Charakterisierung diente die schön krystallisierende Benzoylverbindung (L).

L. 

Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd erhält man je nach Konzentration und Temperatur das o-Phenolmethylsulfoxyd (LI) oder das o-Phenolmethylsulfon (LII).

LI. 

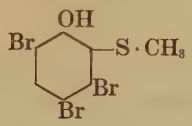
LII. 

[1]) Ber. 43, 3444. Ber. 46, 783.

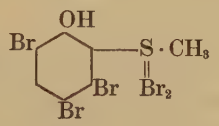
Die Einwirkung von Chlor führte zu klebrigen Harzen von ketochloridartigem Charakter, deren schlechte Eigenschaften eine weitere Bearbeitung vereitelten.

Brom bewirkt in Eisessiglösung Kernsubstitution, und zwar treten drei Atome Brom in den Kern unter Bildung des 1-Oxy-2-Sulfmethyl-3,4,6-Tribrombenzols (LIII).

LIII.



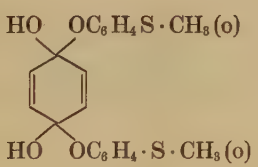
LIV.



In Chloroformlösung hingegen bewirkt Brom die Bildung eines Perbromides (LIV), welches jedoch sehr labil ist und beim Stehen an der Luft unter Bromwasserstoffabgabe schneller beim Anreiben mit Eisessig und Bisulfitlauge, in das oben erwähnte Tribromderivat übergeht.

Das o-Phenolmethylsulfid bildet mit Benzochinon eine Additionsverbindung, ein Phenochinon (LV), welches sich von der analogen Verbindung des

LV.

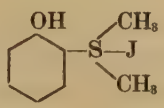


Phenols nur durch die tiefere Färbung unterscheidet. Auch hier bewirkt also der Eintritt der schwefelhal-

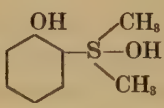
tigen Gruppe, wie wir dies auch schon bei den Produkten der Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf o-Aminophenylmethylsulfid gesehen haben, eine Farbvertiefung. Das Phenochinon aus Chinon und Phenol ist rot mit grünem Oberflächenglanz, die entsprechende Verbindung aus Chinon und o-Phenolmethylsulfid bildet tief schwarzviolette Nadeln; die Verbindung ist sehr flüchtig und dissoziiert in Lösung vollständig, sodaß z. B. die Lösung in Ligroin nur schwach gelb gefärbt ist.

Das o-Phenolmethylsulfid lagert leicht ein Molekül Jodmethyl an den Schwefel an unter Bildung des o-Phenoldimethylsulfoniumjodids (LVI), einer schön krystallisierenden Verbindung. Durch Schütteln einer wässrigen Lösung des Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd läßt sich aus dem Jodid das o-Phenoldimethylsulfoniumhydroxyd (LVII) gewinnen.

LVI.



LVII.

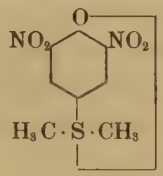


Diese Sulfoniumverbindungen zersetzen sich auf höhere Temperatur erhitzt unter Abspaltung von Jodmethyl bzw. Methylalkohol und bilden das Methylsulfid zurück.

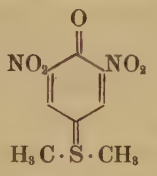
Des weiteren wurde die Einwirkung von Salpetersäure 1,4 auf das Sulfoniumjodid bew. Hydroxyd untersucht.

Zincke und Glahn[1]) waren auf diese Weise vom 2,6 Dibrom-1-oxyphenyl-4-dimethylsulfoniumjodid zu einem Körper gelangt, dessen Eigenschaften sowohl mit einer Anhydrid (LVIII) als mit einer Chinonformel (LIX) im Einklang standen. Den-

LVIII.



LIX.



selben Körper erhielt Ebel[2]) durch Oxydation des p-Phenoldimethylsulfoniumjodids mit Salpetersäure 1,4.

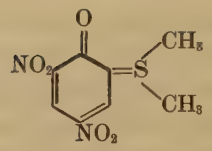
Es war nun zu erwarten, daß das o-Phenoldimethylsulfoniumjodid bzw. -hydroxyd eine analoge Verbindung liefern würde. Diese Erwartung hat sich in der Tat bestätigt; man erhält einen schön krystallisierenden Körper, der in seinen Eigenschaften dem analogen Körper der para-Reihe außerordentlich ähnlich ist. Gibt man der chinoiden Formulierung dieser Verbindungen den Vorzug, so wäre der Körper auf Grund der von Zincke und Glahn[3]) geprägten Bezeichnungsweise dieser Klasse von Verbindungen als 4,6-Dinitro-o-dimethylthioniumchinon zu formulieren (LX).

---

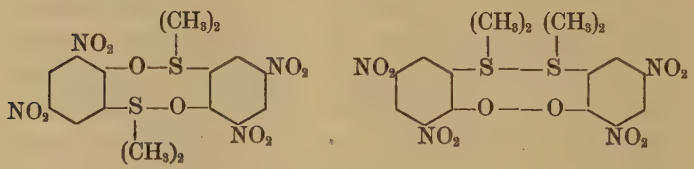
[1]) Ber. 40, 3040.

[2]) Dissertation, Marburg 1913.

[3]) Ber. 40, 3040.

LX. 

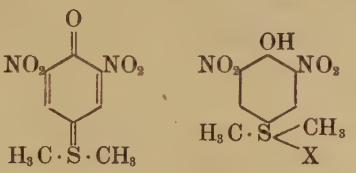
Da diese Verbindungen jedoch keine der typischen Chinonreaktionen geben, lag die Vermutung nahe, daß es sich um ein polymeres Produkt handeln könnte. Zur Entscheidung dieser Frage bestimmte ich die Siedepunktserhöhung in Eisessiglösung. Ein anderes Lösungsmittel stand mir leider nicht zu Gebote, da der Körper nur in dem siedenden Eisessig hinreichend löslich ist. Die gefundene Siedepunktserhöhung läßt unzweifelhaft erkennen, daß dem Körper das doppelte Molekulargewicht zukommt. Man muß dem Körper also wohl eine der beiden folgenden Formeln zuerteilen, wobei ein sicherer Entscheid für die eine oder die andere Formel wohl kaum zu treffen sein wird.



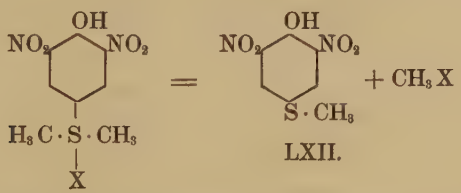
Der Eintritt von Nitrogruppen in das Molekül verändert die Eigenschaften des Schwefels in bemerkenswerter Weise. Während es leicht möglich ist aus p- und o-Phenoldimethylsulfoniumjodid die entsprechenden Hydroxyde darzustellen, gelingt es auf keine Weise Dinitroderivate der Sulfoniumhydroxyde herzustellen.

Zincke und Glahn[1]) haben gezeigt, daß das Dinitro-p-dimethylthioniumchinon (LXI) beim Kochen mit Wasser, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Eisessig, Anilin, Alkohol mehr oder weniger schnell quantitativ in das 2,6-Dinitro-p-phenylmethylsulfid übergeht. Alle diese Reaktionen lassen sich wohl am besten so erklären, wenn man zunächst Addition von H_2O, HCl, HBr, $C_6H_5NH_2$, oder dergleichen annimmt nach der Formel:

LXI.



wo X=OH, Cl, Br, J, C_6H_5NH usw. ist.
Infolge der Anwesenheit der Nitrogruppen ist der Schwefel jedoch nicht mehr fähig diese Sulfoniumderivate zu bilden und es tritt sofort unter Abspaltung von CH_3X, worin X wie oben, Bildung des 2,6-Dinitro-p-oxyphenylmethylsulfids (LXII) ein:



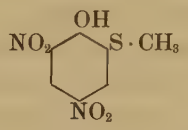
LXII.

Die gleiche Umwandlung erleidet das Dinitro-o-thioniumchinon beim Kochen mit den erwähnten

[1]) Ber. 40, 3041.

Agentien und man erhält das prächtig krystallisierende 4,6-Dinitro-o-oxyphenylmethylsulfid (LXIII).

LXIII.

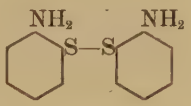


Das Dinitromethylsulfid ist in Alkali leicht mit tiefroter Farbe löslich und bildet eine gut charakterisierte Acetylverbindung.

Experimenteller Teil.

I. o-Aminobenzolmerkaptan und Derivate.

o,o'-Diaminodiphenyldisulfid.



Dieser Körper wurde, wie bereits in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, von Möhlau durch Reduktion des leicht zugänglichen o,o'-Dinitrodiphenyldisulfids mittels Hydrazinhydrat dargestellt. Wie sich im Verlaufe meiner Untersuchungen herausgestellt hat, läßt sich das Verfahren durch Verwendung von Zinn als Reduktionsmittel bei weitem billiger gestalten.

15 g o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid werden in 80 ccm Alkohol suspendiert und die berechende Menge Zinn, 21 g, zugesetzt. In die am Rückflußkühler siedende Flüssigkeit trägt man portionenweise konzentrierte Salzsäure ein. Nachdem man mit einem Überschuß von Salzsäure etwa 1½ Stunden gekocht hat, ist das Nitrodisulfid mit schwach gelber Farbe in Lösung gegangen, d. h. die Reduktion ist beendet. Versetzt

man nun die heiße Lösung mit soviel festem Eisenchlorid bis die dunkle Farbe desselben in der Lösung bestehen bleibt, so fällt beim Abkühlen ein grauer, krystalliner Niederschlag aus, der im wesentlichen aus dem in salzsäurehaltigem Alkohol verhältnismäßig schwer löslichen salzsauren Salz des oben genannten Aminodisulfids besteht. Durch Abdunsten der Mutterlauge auf dem Wasserbad bis auf etwa das halbe Volum läßt sich noch eine weitere Portion des Salzes gewinnen. Das salzsaure Salz wird durch Schütteln mit der ausreichenden Menge Sodalösung zerlegt, die in gelben Flocken sich abscheidende Base abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Die gelbe Masse wird mit Alkohol ausgekocht und von den ungelöst bleibenden anorganischen Verunreinigungen abfiltriert. Versetzt man das heiße Filtrat mit etwa dem doppelten Volum heißen Wassers, so fällt beim Abkühlen das Aminodisulfid in glänzenden, grünlich gelben Blättchen aus. Zur Analyse wurde in Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gelöst und das heiße Filtrat mit heißem Wasser versetzt. Beim Abkühlen krystallisiert das Aminodisulfid in prächtig hellgoldgelb, glimmerglänzenden Blättchen vom S. P. 92—93° aus. Die Ausbeute beträgt 90 % der theorethischen.

0,1410 g Substanz gaben 0,2645 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2S_2 = 248{,}28$	Gefunden:
S = 25,83	25,77

Das salzsaure Salz erhält man, wenn man die Base in verdünnter (2/1 n) Salzsäure in der Wärme löst; beim Erkalten fällt es in glänzenden, weißen

Nädelchen aus. Es hat aus Alkohol unter Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert den S. P. 232°, bei welcher Temperatur Zersetzung eintritt.

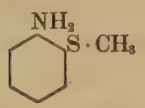
Diacetylverbindung. 1 g Aminodisulfid wird mit 3 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erwärmt bis alles in Lösung gegangen ist, wozu etwa 10 Minuten erforderlich sind. Versetzt man nach dem Abkühlen mit Wasser, so fällt die Diacetylverbindung in weißen Knöllchen aus. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert erhält man kugelige Aggregate mikroskopischer Nädelchen; der S. P. liegt bei 163—164°.

0,1492 g Substanz gaben 0,2075 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2S_2O_2 = 332{,}26$.	Gefunden:
S = 19,30	19,11.

Die Diacetylverbindung ist in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich, sehr schwer in Benzin und Äther, unlöslich in Wasser.

o-Aminophenylmethylsulfid.



Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des o-Aminophenylmethylsulfids diente mir das von Blanksma[1]) und von Wohlfahrt[2]) dargestellte und näher be-

[1]) C. 1901, I, 1363.
[2]) J. pr. Ch. 66, 551.

schriebene o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid. Dieses wurde nach der Vorschrift von Claasz[1]) mittels Traubenzucker und Alkali zu o-Nitrothiophenol reduziert und dieses nach dem Verdünnen und Filtrieren nach den Angaben von Brand[2]) mit Dimethylsulfat methyliert. Die Reduktion des o-Nitrophenylmethylsulfids zu der entsprechenden Aminoverbindung läßt sich mittels Zinkstaub und roher Salzsäure bewerkstelligen.

20 g o-Nitrophenylmethylsulfid und 40 g Zinkstaub werden in einem geräumigen Rundkolben am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade mit 100 ccm heißen Wassers übergossen. Da auf Zusatz von Salzsäure die Reaktion sofort sehr stürmisch einsetzt, tut man gut die ersten Anteile der Säure unter öfterem gutem Umschütteln tropfenweise zufließen zu lassen. Hat man auf diese Weise etwa 40 ccm Säure zugesetzt, kann man ohne Gefahr weitere 100 ccm Säure in größeren Portionen zugeben. Nachdem so insgesamt 140 ccm Säure zugesetzt sind, erhitzt man noch eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbad, wobei man ab und zu noch etwas Zinkstaub zugibt. Die Reduktion ist beendet, wenn die nunmehr grüne Lösung abgesehen von etwas Zinkstaubschlamm klar und durchsichtig ist. Man macht darauf durch reichlichen Zusatz von technischer 33 % Natronlauge stark alkalisch und treibt die Base durch einen lebhaften Strom überhitzten Wasserdampfes über. Das Destillat wird ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen mittels Natriumsulfat abdestilliert. Das

[1]) Ber. 45, 2424.

[2]) Ber. 42, 3463.

zurückbleibende Öl wird am besten unter Verwendung eines Claissen-Kolbens und einer Siedekapillare im Vakuum fraktioniert. Das Thermometer steigt bei 15 mm Druck rasch auf 133°, welche Temperatur fast bis zu Ende der Destillation konstant bleibt. Die Base geht dabei als farbloses, stark lichtbrechendes Öl von schwachem, naphtalinähnlichem, nicht unangenehmen Geruch über. Auf diese Weise dargestellt hält sich die Base auch beim Stehen am Licht und an der Luft viele Wochen unverändert.

0,1687 g Substanz gaben 0,2825 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_9NS = 139,14$	Gefunden:
$S = 23,04$	22,99.

Die Ausbeute beträgt etwa 30% des angewandten o-Nitrochlorbenzols.

Salzsaures Salz. Zur Darstellung dieses Salzes werden 2 g der Base mit 10 ccm Alkohol gelöst und in der Wärme mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt; beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz in langen, weißen, seidenglänzenden Nadeln vom S. P. 191—192° aus. Es ist in Methyl-, Äthyl-Alkohol und Wasser sehr leicht löslich, weniger leicht in verdünnter Salzsäure, schwer in Chloroform und Aceton.

0,1260 g Substanz gaben 0,1687 g $BaSO_4$ und 0,1039 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_{10}NSCl = 175,95$.	Gefunden:
$S = 18,22$	18,39
$Cl = 20,15$	20,39

Das schwefelsaure Salz krystallisiert in farblosen Nadeln. Man erhält es durch Lösen der

Base in warmer verdünnter Schwefelsäure; beim Erkalten fällt es aus, da es in Wasser verhältnismäßig schwer löslich ist. Das salpetersaure Salz ist in Wasser außerordentlich leicht löslich.

Die Oxydation des salzsauren Salzes mit Eisenchlorid führt entgegen der isomeren para-Verbindung nicht zu gut charakterisierten Farbstoffen, sondern es tritt nur eine schmutzigbraune Färbung auf.

Das o-Aminophenylmethylsulfid verhält sich in einigen Reaktionen genau wie Anilin, wie dies von Zincke und Jörg[1]) für die isomere para-Verbindung auch schon gezeigt wurde. Die Anwesenheit der schwefelhaltigen Gruppe macht sich nur durch die gegenüber den entsprechenden Anilinverbindungen etwas vertiefte Farbe der Körper bemerkbar.

o-Formaminophenylmethylsulfid. 3 g o-Aminophenylmethylsulfid werden mit 15 ccm 95%iger Ameisensäure 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser und äthert die wässrige Lösung gut aus. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt eine schwach rötliche Krystallmasse, die aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird. Die zunächst ölig ausfallende Formylverbindung wird beim weiteren Abkühlen und Anreiben fest und krystallinisch. Der Schmelzpunkt liegt bei 52—54°.

0,1132 g Substanz gaben 0,1592 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_9ONS = 167{,}17$ Gefunden:
$S = 19{,}18$ 19,32.

[1]) Ber. 43, 3443.

Die Formylverbindung ist in Eisessig, Alkohol, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich, in Benzin und Petroläther sehr schwer, unlöslich in Wasser. Überschichtet man eine benzolische Lösung mit Benzin, so erhält man den Körper nach einigem Stehen in großen, glänzenden, durchsichtigen Prismen.

o-Acetaminophenylmethylsulfid. 10 g o-Aminophenylmethylsulfid werden mit 25 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat versetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark; beim Abkühlen scheidet sich die Acetylverbindung in dünnen Prismen ab, welche abgesaugt und zur Entfernung von anhaftendem Essigsäureanhydrid mit Äther nachgewaschen werden. Aus dem Filtrat wird durch Versetzen mit Wasser noch eine weitere Menge der Acetylverbindung flockig niedergeschlagen. Sie krystallisiert aus wenig Alkohol in weißen Blättchen vom S. P. 102—103°, aus heißem Wasser in langen Nadeln.

0,0943 g Substanz gaben 0,1221 g $BaSO_4$.

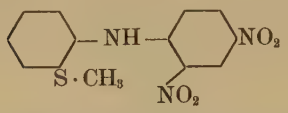
Berechnet für $C_9H_{11}ONS = 181{,}18$	Gefunden:
$S = 17{,}69$	17,78

o-Benzoylaminophenylmethylsulfid. 14 g der Base werden in Alkali suspendiert und mit 14 g Benzoylchlorid geschüttelt; unter schwachem Erwärmen scheidet sich die Benzoylverbindung in derben Knollen ab, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Man erhält so prächtig glänzende, lange, weiße Spieße vom S. P. 96°. Aus Eisessig schießt die Benzoylverbindung in glänzenden, rosettenförmig gruppierten Nadeln an.

0,1543 g Substanz gaben 0,1489 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{13}ONS$	= 243,20	Gefunden:
	S = 13,19	13,26.

Verbindung: $C_{13}H_{11}O_4N_3S$.



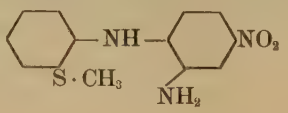
Zur Darstellung dieses Diphenylaminderivates kocht man molekulare Mengen Dinitrochlorbenzol, o-Aminophenylmethylsulfid und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung mehrere Stunden am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten saugt man das ausgeschiedene Produkt ab, und behandelt die Mutterlauge noch 3—4 mal in der angegebenen Weise. Aus Eisessig erhält man den Körper in verfilzten Nädelchen von satt orange Farbe, deren S. P. bei 158—160° liegt.

0,1205 g Substanz gaben 0,0950 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_4N_3S$	= 305,26	Gefunden:
	S = 10,51	10,83.

Das Diphenylaminderivat ist in Wasser und Äther unlöslich, in Benzol und Eisessig warm leicht, kalt mäßig, in Alkohol sehr schwer löslich.

Reduktionsprodukt: $C_{13}H_{13}O_2N_3S$.



5 g der Dinitroverbindung werden mit 25 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und dann unter anhaltendem Schütteln ohne das Sieden zu unterbrechen eine Lösung von 7 g Natriumsulfid in der gleichen Menge Wasser rasch zugesetzt. Man läßt jetzt erkalten, setzt das doppelte Volum Wasser zu, saugt nach einiger Zeit ab und wäscht erst mit wenig Wasser und dann mit wenig Alkohol. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man ein dunkelgranatrotes Krystallpulver vom S. P. 137°.

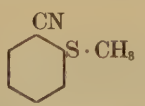
0,1224 g Substanz gaben 0,1056 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2N_3S = 275{,}27$		Gefunden:
	$S = 11{,}65$	11,85

Diazoreaktionen des o-Aminophenylmethylsulfids.

Das o-Aminophenylmethylsulfid kann leicht diazotiert und mit Hilfe bekannter Reaktionen in andere Verbindungen übergeführt werden.

o-Sulfmethylbenzonitril.



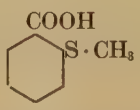
8 g o-Aminophenylmethylsulfid werden in 120 ccm Wasser plus 15 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst

und unter guter Kühlung mit einer Lösung von 5 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser diazotiert. Gleichzeitig bereitet man eine Kaliumkupfercyanürlösung, indem man 16 g Kupfersulfat in 200 ccm Wasser löst und unter Erwärmen langsam eine Lösung von 18 g Kaliumcyanid in 200 ccm Wasser zugibt. In diese auf 60—70° gehaltene Kaliumkupfercyanürlösung trägt man die Diazolösung innerhalb 10 Minuten in kleinen Portionen ein. Nachdem man noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt hat, wird das Nitril mit Dampf übergetrieben. Läßt man das Destillat über Nacht stehen, so scheidet sich das Nitril in feinen, gelben, verfilzten Nädelchen aus, die aus verdünntem Methylalkohol vorsichtig umkrystallisiert bei 40—41° schmelzen. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich.

0,2002 g Substanz gaben 0,3111 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_7NS = 149{,}15$	Gefunden:
$S = 21{,}49$	21,35.

o-Sulfmethylbenzoesäure.



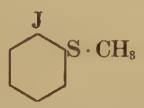
3 g Nitril werden mit 20 ccm Alkohol und 10 ccm 33%iger Kalilauge etwa 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht, bis eine Probe auf Wasserzusatz keinen Niederschlag mehr gibt. Man dampft dann das

Ammoniak und den Alkohol ab und fällt mit Salzsäure die o-Sulfmethylbenzoesäure aus. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man sie in farblosen Nädelchen vom S. P. 169°. Die Säure wurde bereits von Friedländer[1]) auf einem anderen Wege erhalten; Friedländer gibt den S. P. zu 164° an. Die Säure löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Benzol und heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

0,2086 g Substanz gaben 0,2893 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_8O_2S$ = 168,12	Gefunden:
S = 19,07	19,04.

o-Jodphenylmethylsulfid.



7 g o-Aminophenylmethylsulfid werden in 100 ccm Wasser plus 15 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und unter guter Kühlung mit einer Lösung von 4 g Natriumnitrit diazotiert. Die Diazolösung läßt man langsam in eine Lösung von 25 g Jodkalium in 150 ccm Wasser zutropfen. Zur völligen Zersetzung der Diazoverbindung erwärmt man noch etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat, fügt zur Bindung von etwas freiem Jod einige ccm Bisulfitlauge zu und destilliert mit Dampf.

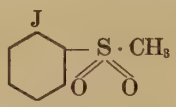
[1]) Ann. 351, 401.

Es geht ein hellgelbes Öl über, das mit Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet wird. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende o-Jodphenylmethylsulfid destilliert im Vakuum unter 20 mm Druck bei 173° als hellgelbes schweres Öl über. Es besitzt einen schwachen, eigenartigen Geruch, ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser.

0,3246 g Substanz gaben 0,3034 g AgJ.

Berechnet für $C_7H_7SJ = 250{,}08$	Gefunden:
J = 50,75	50,52.

Zur näheren Charakterisierung wurde es in das schön krystallisierende Sulfon übergeführt:



0,5 g des Öls werden in 10 ccm Eisessig gelöst, mit überschüssigem Perhydrol (30%ig) versetzt und einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die nach dem Abdunsten des Eisessigs hinterbleibende Krystallmasse wird aus Alkohol umkrystallisiert; man erhält so weiße Nadeln vom S. P. 106—107°.

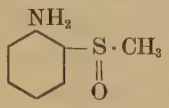
0,1497 g Substanz gaben 0,1234 g AgJ und 0,1248 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_7O_2SJ = 282{,}08$	Gefunden:
J = 45,01	44,76
S = 11,37	11,45.

Das Jodsulfon ist in Eisessig und Benzol leicht löslich, in Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte weniger, in Äther schwer.

Oxydationsprodukte des o-Aminophenylmethylsulfids.

o-Aminophenylmethylsulfoxyd.



Dieser Körper wird am besten aus der gleich zu beschreibenden Acetylverbindung durch Verseifen mit Alkali dargestellt. In einem Einschmelzrohr werden 2 g o-Acetaminophenylmethylsulfoxyd mit 6 ccm Alkohol und 6 ccm 30% iger Kalilauge 4 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man den Rohrinhalt aus und läßt den Alkohol abdunsten. Es hinterbleibt neben der wässrigen Kalilauge ein dickes, braunes Öl, welches ausgeäthert wird. Das nach dem Abdunsten des Äthers erhaltene stark lichtbrechende, geruchlose Öl wird auch nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator und öfterem Anreiben nicht fest. Es wurde deshalb durch Anreiben mit der genügenden Menge konzentrierter Salzsäure das salzsaure Salz hergestellt, das bei 167° schmilzt und dabei tief blau gefärbt wird. Es wird am besten aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1735 g Substanz gaben 0,1295 g Ag Cl.
0,2163 g „ „ 0,2630 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_{10}OSNCl = 191{,}95$	Gefunden:
Cl = 18,47	18,45
S = 16,71	16,69.

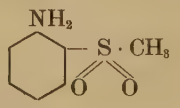
Acetylverbindung: 5 g o-Acetylaminophenylmethylsulfid werden in 12 ccm Eisessig gelöst und in der Kälte mit 4 ccm Perhydrol (30%ig) versetzt. Sobald nach kurzer Zeit Erwärmung eintritt, kühlt man ab und läßt über Nacht stehen. Nach dem Abdunsten des Eisessigs bei Zimmertemperatur hinterbleibt ein dickes, gelbliches Öl, das zur weiteren Reinigung kalt in Wasser gelöst und von dem Ungelösten abfiltriert wird. Das Filtrat wird mehrmals mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt eine schwach rosa gefärbte Krystallmasse, die aus Benzol umkrystallisiert als ein weißes Krystallpulver vom S. P. 114—115° erhalten wird.

Das Sulfoxyd löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Benzol, fast unlöslich ist es in Benzin.

0,2129 g Substanz gaben 0,2506 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2NS = 197{,}15$ Gefunden:
$S = 16{,}27$ 16,17.

o-Aminophenylmethylsulfon.



Diese Verbindung entsteht durch Verseifung der gleich zu beschreibenden Acetylverbindung; 2 g derselben erhitzt man mit einem Gemisch von 20 ccm Alkohol und 10 ccm konzentrierter Salzsäure 1 ½ Stunden

lang auf dem siedenden Wasserbade am Rückflußkühler. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich das salzsaure Salz in feinen, seidenglänzenden, verfilzten Nädelchen vom S. P. 169—170° aus. Die freie Base erhält man aus der heißen, konzentrierten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch Zusatz von Natriumacetat. Beim Erkalten scheidet sich das o-Aminophenylmethylsulfon in kleinen Blättchen aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bei 65—66° schmelzen.

Das Sulfon ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Wasser, fast gar nicht in Benzin.

0,1022 g Substanz gaben 0,1383 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_9O_2NS = 171,14$	Gefunden:
S = 18,74	18,59.

Acetylverbindung. 2 g o-Acetylaminophenylmethylsulfid werden in 9 ccm Eisessig gelöst, mit 9 ccm 30%igem Perhydrol versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Wird sodann der Eisessig bei Zimmertemperatur abgedunstet, hinterbleibt eine Krystallmasse, welche aus Wasser umkrystallisiert wird. Beim Abkühlen scheidet sich das Acetylsulfon als weißes Krystallpulver vom S. P. 139—140° aus.

0,1462 g Substanz gaben 0,1594 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3NS = 213,15$	Gefunden:
S = 15,04	14,97.

Benzoylverbindung. 1 g o-Benzoylaminophenylmethylsulfid werden in 5 ccm Eisessig gelöst und mit 3 ccm Perhydrol (30%) versetzt, worauf man einige Zeit am Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen krystallisieren Nädelchen aus, die aus Methylalkohol umkrystallisiert den S. P. 118—119° zeigen.

0,1298 g Substanz gaben 0,1084 g $BaSO_4$.

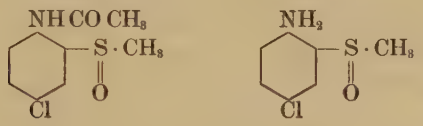
Berechnet für $C_{14}H_{13}O_3NS = 275{,}20$	Gefunden:
$S = 11{,}65$	11,74.

Einwirkung von Chlor auf o-Acetyl- und o-Benzoylaminophenylmethylsulfid.

Überführung in gechlorte Sulfoxyde.

2 g o-Acetaminophenylmethylsulfid werden in 15 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung ein langsamer Chlorstrom durchgeleitet, bis die Lösung mit Chlor gesättigt ist. Man läßt nun einen Tag stehen, vertreibt den gebildeten Chlorwasserstoff und überschüssiges Chlor durch einen lebhaften Kohlensäurestrom und läßt den Eisessig bei Zimmertemperatur abdunsten. Reibt man die zurückbleibende braune Schmiere mit nicht zu viel Methylalkohol an, so erhält man in geringer Menge einen ungelöst zurückbleibenden krystallinen Körper. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, erhält man glänzende, weiße Prismen, deren Schmelzpunkt bei 156—157° liegt. Die Aus-

beute ist sehr schlecht und beträgt aus 5 g etwa 0,5 g. Eine orientierende Analyse ergab 14,76% Chlor und 13,59% Schwefel; das Atomverhältnis ergibt, daß ein Atom Chlor eingetreten ist. Der Körper ist sowohl in Alkali als auch in Säuren unlöslich. Kocht man einige Zeit mit Alkali, so erhält man einen Körper, der aus verdünntem Alkohol in durchsichtigen, glänzenden quadratischen Blättchen vom Schmelzpunkt 121—122° auskrystallisiert. Den beiden Körpern kommt, wie gleich gezeigt wird, folgende Konstitution zu:



Es war immerhin denkbar, daß das o-Benzoylaminophenylmethylsulfid bei der Chlorierung vielleicht nicht so stark verschmierte und durch bessere Ausbeuten die Möglichkeit bot, die entstehenden Körper eingehender zu untersuchen. Die Erwartung hat sich in der Tat bestätigt.

2 g o-Benzoylaminophenylmethylsulfid werden, wie bei der Acetylverbindung beschrieben, chloriert. Man reibt nach dem Abdunsten des Eisessigs den Rückstand mit wenig Methylalkohol an und erhält durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol weiße, seidenglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 138—139° liegt.

0,0928 g Substanz gaben 0,0448 g $AgCl$ und 0,0742 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2NSCl = 293,64$	Gefunden:
$Cl = 12,07$	11,93
$S = 10,92$	10,98.

Der Körper ist in Chloroform und Eisessig sehr leicht und in Benzol leicht löslich. Methyl- und Äthylalkohol lösen in der Wärme leicht, kalt weniger, Benzin schwer; in Wasser unlöslich.

Die Abspaltung der Benzoylgruppe erfordert eine bei weitem längere Zeit als die der Acetylgruppe bei der entsprechenden Acetylverbindung. Diese Tatsache macht es erklärlich, daß die Benzoylverbindung bei der Chlorierung so viel bessere Ausbeuten gibt als die Acetylverbindung.

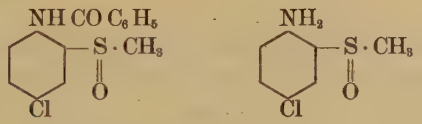
2 g des obigen Körpers werden mit 20 ccm $^2/_1$ n Natronlauge 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten fällt das verseifte Produkt in Blättchen aus, welche abgesaugt und zur Entfernung der Benzoesäure haltigen Natronlauge gut mit Wasser nachgewaschen werden. Man erhält aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert glasklare, glänzende, quadratische Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 120—121° liegt. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch Verseifen der Acetylverbindung erhaltenen Körper zeigt keine Depression; die Körper sind somit identisch.

0,1078 g Substanz gaben 0,0805 g $AgCl$.
0,1237 g „ „ 0,1516 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_8ONSCl = 189,61$	Gefunden:
$Cl = 18,70$	18,46
$S = 16,91$	16,84.

Der Körper ist in Alkohol, Eisessig und Chloroform leicht löslich, in Benzin und Wasser schwer und in Äther unlöslich. Aus Benzol, in dem der Körper kalt nur mäßig löslich ist, erhält man ihn in büschelförmig angeordneten Nädelchen.

Alle diese Körper zeichnen sich durch vorzügliche Krystallisationsfähigkeit aus. Obwohl sie aus Jodkalium kein Jod frei machen, müssen sie auf Grund der Analysen doch als Chlor haltige Sulfoxyde von folgender Konstitution angesprochen werden:



Das auf diese Weise dargestellte gechlorte Benzoylsulfoxyd läßt sich mit Wasserstoffsuperoxyd leicht zu dem entsprechenden Sulfon oxydieren.

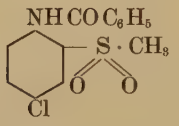
Versetzt man nämlich das gechlorte Benzoylsulfoxyd in Eisessiglösung mit einem kleinen Überschuß von Perhydrol und erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man nach dem Abdunsten des Eisessigs einen Körper, der aus Methylalkohol in glänzend weißen, verfilzten Nädelchen erhalten wird, deren Schmelzpunkt bei 159—160° liegt. Der Körper erweist sich durch sein Verhalten und durch den Mischschmelzpunkt als identisch mit dem durch Chlorieren von o-Benzoylaminophenylmethylsulfon dargestellten Produkt, welches wie nachstehend beschrieben erhalten wird:

1 g Benzoylsulfon wird in 15 ccm Eisessig gelöst und in die Lösung Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Stehen über Nacht dunstet man den Eisessig in einer flachen Schale ab und krystallisiert das erhaltene Produkt zwei Mal aus Methylalkohol um, wobei man glänzend weiße, verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkt 159—160° erhält.

0,1370 g Substanz gaben 0,0639 g $AgCl$ und 0,1055 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3NSCl = 309{,}65$	Gefunden:
$Cl = 11{,}45$	11,53
$S = 10{,}36$	10,58.

Dem Körper kommt demnach folgende Konstitution zu:



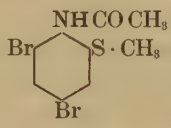
Der Körper ist in Chloroform sehr leicht löslich, in Benzol, Benzin und Eisessig sowie in warmem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol nur mäßig und in Wasser sehr schwer.

Nachdem auf diese Weise die Konstitution des in geringer Menge erhaltenen Produktes der Einwirkung von Chlor auf das o-Acetaminophenylmethylsulfid klar gelegt war, wurde dieselbe schließlich noch direkt dadurch bewiesen, daß die in derselben Weise ausgeführte Einwirkung von Chlor auf das o-Acetaminophenylmethylsulfoxyd in recht guter Ausbeute den eingangs erwähnten Körper vom Schmelzpunkt 156—157° lieferte.

Einwirkung von Brom auf das Acetyl- bezw. Benzoylaminophenylmethylsulfid.

Die Einwirkung wurde sowohl in Eisessiglösung als auch in Chloroformlösung vorgenommen, wobei man zu verschiedenen Körpern gelangt.

1-Acetamino-2-sulfmethyl-4,6-dibrombenzol.

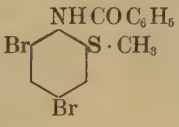


1 g o-Acetaminophenylmethylsulfid wird in 5 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 2 ccm Brom in 2 ccm Eisessig versetzt. Man läßt über Nacht stehen, fällt das Bromierungsprodukt mit Wasser aus und krystallisiert aus Eisessig um. Die auf diese Weise erhaltenen rein weißen, glänzenden Nadeln schmelzen bei 162—163°. Der Körper löst sich leicht in Chloroform, in Eisessig leicht in der Wärme, kalt weniger, in Alkohol und Benzol nur mäßig.

0,0842 g Substanz gaben 0,0935 g $AgBr$ und 0,0572 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_9ONSBr_2 = 339.16$	Gefunden:
Br = 47,17	47,25
S = 9,45	9,33.

1-Benzoylamino-2-sulfmethyl-4,6-dibrombenzol.



1 g der Benzoylverbindung werden in 5 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 2 ccm Brom in 5 ccm Eisessig versetzt. Nach einigem Stehen fällt beim Anreiben ein gelber, krystalliner Körper aus, der sich wie ein Perbromid verhält. Die Titration mit Thiosulfat ergab jedoch nur 15% abspaltbares Brom, während sich für ein nicht kernbromiertes Perbromid 39% und selbst für ein zweifach kernbromiertes 28,56% berechnen. Der Körper wurde deshalb in Eisessiglösung mit Bisulfitlauge geschüttelt. Der in weißen Flocken ausfallende Körper wird aus Alkohol umkrystallisiert und hat den Schmelzpunkt 122—123°. Der Körper ist in Chloroform sehr leicht löslich, leicht in Benzol, in Alkohol und Eisessig in der Wärme leicht, kalt weniger, unlöslich in Wasser.

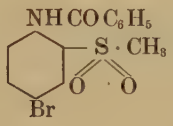
0,1138 g Substanz gaben 0,1065 g AgBr.
0,1700 g „ „ 0,0993 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{11}ONSBr_2 = 401,12$	Gefunden:
Br = 39,97	39,82
S = 8,03	8,01.

Läßt man statt in Eisessiglösung in Chloroformlösung Brom auf die beiden oben genannten Körper einwirken, so hinterbleibt nach dem Abdunsten des Chloroforms im Vakuumexsikkator in beiden Fällen ein rotbraunes Öl, das zwar allmählich fest wird, aber damit auch schon zum größten Teil zersetzt ist, wie die bei der Titration mit Thiosulfat gefundenen, viel zu niedrigen Werte für abspaltbares Brom ergaben. Wurde das Öl sogleich mit Eisessig und Bisulfitlauge angerieben, so erhielt man dieselben

Körper wie bei der Bromierung in Eisessig. Versuche durch Kochen des Öles mit Wasser zu gebromtem Sulfoxyd zu gelangen, hatten nicht den gewünschten Erfolg.

4-Brom-o-benzoylaminophenylmethylsulfon.



Läßt man in Eisessiglösung einen Überschuß von Brom auf das o-Benzoylaminophenylmethylsulfon einwirken, so tritt überraschender Weise nur ein Atom Brom in den Kern ein.

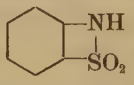
1 g Benzoylsulfon wird in Eisessiglösung mit 3 g Brom versetzt und einige Tage stehen gelassen. Man fällt sodann den entstandenen Bromkörper mit Wasser aus und krystallisiert aus Alkohol um. Man erhält so glänzend weiße, verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkt 172°. In Eisessig, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, in Alkohol in der Wärme leicht, kalt weniger, unlöslich in Wasser.

0,1546 g Substanz gaben 0,0820 g Ag Br
und 0,1011 g Ba S O_4.

Berechnet für $C_{14} H_{12} O_3 N S Br = 354,16$	Gefunden:
Br = 22,58	22,57
S = 9,05	8,98.

Überführung des o-Aminophenylmethylsulfids in Derivate des Benzthiazols.

Die Einwirkung von Chlor auf das o-Acetaminophenylmethylsulfid hatte zu einem Körper geführt, über dessen Konstitution ich mir anfänglich nicht klar war. Meine ursprüngliche Vermutung, es könne sich hierbei um einen Ringschluß handeln, hat sich bei der weiteren Untersuchung als irrtümlich herausgestellt. (s. S. 48 u. folgende). Im hiesigen Institute waren damals gerade Arbeiten über das Naphsultam im Gange; dieser Körper entsteht aus 1,8-Naphtylaminsulfosäure durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid. Es war nun wohl ganz gut denkbar, daß bei der Einwirkung von Chlor auf o-Acetaminophenylmethylsulfid zunächst das Sulfochlorid der Orthanilsäure entstand, welches dann intramolekular unter Ringschluß Salzsäure abspaltete. Man hätte dann zu einem Körper von folgender Konstitution kommen müssen:



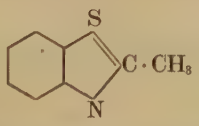
der in seinem Aufbau dem Naphtsultam ähnlich gewesen wäre, wenn schon die Bildung des Vierringes wenig Wahrscheinlichkeit für sich hatte. Es wurde deshalb zur Klarlegung dieser Frage eigens zu diesem Zweck hergestelltes orthanilsaures Natrium[1]) mit Oxychlorid behandelt; es wurde jedoch nur unveränderte

[1]) Orthanilsäure gewinnt man am besten aus o-Nitrobenzolsulfosäure, durch Reduktion mit Zinkstaub, letztere selbst aus o,o'-Dinitrodiphenyldisulfid durch Oxydation mit Salpetersäure 1,52. (Wohlfahrt, J. pr. Ch. 66, 554 und 556).

Orthanilsäure zurückerhalten, was bei der großen Empfindlichkeit des zunächst gebildeten Sulfochlorids gegen Wasser nicht auffällig war.

Ich behandelte nun o-Acetaminophenylmethylsulfid mit Oxychlorid; aus der mit Eis zersetzten Reaktionsmasse schied sich beim alkalisch machen ein farbloses Öl ab, das einen charakteristischen Geruch nach Chinolin besaß und sich bei näherer Untersuchung als μ-Methylbenzthiazol erwies; man kann den Vorgang wohl entweder so deuten, daß der Fünfring sich unter Austritt von Methylalkohol bildet, oder der Verlauf kann der sein, daß zunächst vollständige Verseifung eintritt und daß dann das Merkaptan mit dem bei der Verseifung gebildeten Acetylchlorid das Thiazol bildet. Man kann die Reaktion auch so ausführen, daß man o-Aminophenylmethylsulfid mit irgend einem Säureanhydrid oder Säurechlorid und Phosphoroxychlorid behandelt; die Reaktion wäre auf diese Weise einer allgemeinen Anwendung zur Darstellung von Thiazolderivaten fähig.

μ-Methylbenzthiazol[1]).



2 g o-Acetaminophenylmethylsulfid werden mit 6 ccm Phosphoroxychlorid allmählich bis auf 130° erhitzt und dann noch 2 Stunden auf dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen wird das über-

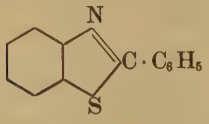
[1]) Ber. 13, 21. 13, 1236. 19, 1072.

schüssige Oxychlorid mit Eis zersetzt und das Reaktionsprodukt der alkalischen Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei die Base von charakteristischem chinolinähnlichen Geruch als farbloses Öl übergeht. Der ätherische Auszug wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und die Base bei gewöhnlichem Druck destilliert. Bei 248° geht die Base als farbloses Öl über. Zur näheren Charakterisierung wurde eine ätherische Lösung mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt; das in schönen, gelben Nädelchen ausfallende Pikrat hat aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 152—153°.

0.2088 g Substanz gaben 0,1449 g Ba S O_4.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_7NS = 336{,}17$. S = 9,53 — Gefunden: 9,53.

μ-Phenylbenzthiazol[1]).



2 g o-Benzoylaminophenylmethylsulfid werden wie vorstehend beschrieben mit Phosphoroxychlorid behandelt. Zersetzt man die Reaktionsmasse mit Eis, so kommt ein weißer, flockiger Körper zur Abscheidung, der aus verdünntem Alkohol in langen, federförmigen, weißen Nadeln anschießt. Der bei 115° gefundene Schmelzpunkt erwies die Identität mit dem von Hof-

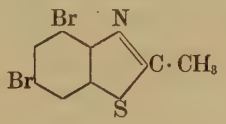
[1]) Ber. 12, 2360.

mann[1]) auf anderem Wege dargestellten Körper. Die Basizität dieser Verbindung ist bereits so schwach, daß sie sich nur in starken konzentrierten Säuren löst und auf Zusatz von Wasser wieder zur Abscheidung gelangt, weshalb der Körper bei der Darstellung auch bereits aus der sauren Lösung ausfiel.

0,1195 g Substanz gaben 0,1328 g Ba S O_4.

Berechnet für $C_{13}H_9NS$ = 211,16.	Gefunden:
S = 15,19	15,27.

μ-Methyl-dibrombenzthiazol.



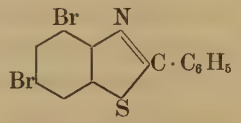
Behandelt man das 1-Acetylamino-2-sulfmethyl-4,6-dibrombenzol (s. S. 53) in der angegebenen Weise mit Oxychlorid, so erhält man einen Körper, der aus Alkohol in büschelförmig angeordneten haarfeinen Nädelchen auskrystallisiert, deren Schmelzpunkt bei 120—121° liegt. Der Körper ist in Chloroform sehr leicht, in Benzol leicht, in Alkohol und Eisessig in der Wärme leicht, in der Kälte dagegen nur mäßig löslich.

0,1299 g Substanz gaben 0,1595 g Ag Br und 0,0980 g Ba S O_4.

Berechnet für $C_8H_5Br_2NS$ = 307,05.	Gefunden:
Br = 52,08	52,25
S = 10,44	10,34.

[1]) Ber. 12, 2360.

μ-Phenyl-dibrombenzthiazol



Unterwirft man das 1-Benzoylamino-2-sulfmethyl-4,6-dibrombenzol (s. S. 53) der Behandlung mit Oxychlorid, so erhält man einen Körper, der in Alkohol sehr schwer löslich ist. Aus verdünntem Eisessig schiessen glänzende Nädelchen an, die bei kurzem Stehen unter der Mutterlauge spontan ein körniges Gefüge annehmen. Der Schmelzpunkt liegt bei 168—169°. Der Körper ist in warmem Eisessig, Benzol und Chloroform leicht löslich, schwerer in kaltem, in Benzin schwer und in Wasser unlöslich.

0,1128 g Substanz gaben 0,1146 g Ag Br und 0,0732 g Ba S O_4.

Berechnet für $C_{13} H_7 N S Br_2 = 369,10$.	Gefunden:
Br = 43,33	43,23.
S = 8,68	8,91.

Benzosulfazol und Derivate.

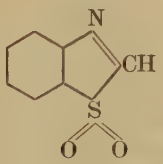
Behandelt man das o-Acetaminophenylmethylsulfoxyd in der angegebenen Weise mit Oxychlorid, so bildet sich der schwefelhaltige Fünfring zwar auch, gleichzeitig jedoch tritt Reduktion ein und man erhält ein Thiazolderivat.

1 g o-Acetminophenylmethylsulfoxyd wurde mit 3 ccm Oxychlorid einige Stunden im Ölbad auf 130° erhitzt. Nachdem die Reaktionsmasse mit Eis zersetzt und alkalisch gemacht worden war, machte sich der charakteristische, chinolinähnliche Geruch des

μ-Methylbenzthiazols bemerkbar; die alkalische Flüssigkeit wurde daher der Wasserdampfdestillation unterworfen und der ätherische Auszug des Destillates mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Das in schönen, gelben Nadeln ausfallende Pikrat zeigte aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 152—153°; der Mischschmelzpunkt mit dem aus μ-Methylbenzthiazol dargestellten Pikrat zeigte keine Depression.

Es war also nicht möglich von dem Sulfoxyd ausgehend zu einem Derivat des Benzthiazols zu gelangen, welches die Thionylgruppe (SO) im Ring enthielt. Auch durch Oxydation mit Perhydrol gelang es nicht vom μ-Methylbenzthiazol ausgehend ein oder zwei Atome Sauerstoff an den Schwefel anzulagern. Die Darstellung der letztgenannten Gruppe von Verbindungen ließ sich indessen durch Behandlung der entsprechenden Sulfone mit Oxychlorid bewerkstelligen und man erhält auf diesem Wege ein fünfgliederiges Ringsystem mit einer Sulfurylgruppe (SO_2) im Ring; die Tendenz zur Bildung des Ringes ist jedoch bei weitem schwächer als bei der oben erwähnten Klasse von Verbindungen.

Benzosulfazol.



Die Darstellung dieses Körpers aus o-Formylaminophenylmethylsulfid, welches eigens zu diesem Zwecke dargestellt worden war, scheiterte zunächst

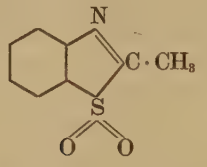
an der Unmöglichkeit, die Formylverbindung in das entsprechende Sulfon überzuführen. Die Darstellung gelang jedoch schließlich auf dem Umweg über das Acetylsulfon auf folgende Weise:

1 g des durch Verseifung von o-Acetylaminophenylmethylsulfon erhaltenen salzsauren Salzes des o-Aminophenylmethylsulfons (s. S. 47) werden mit 4 ccm Phosphoroxychlorid und 6 ccm Ameisensäure (95 %ige) im Ölbad 2 Stunden lang auf 130° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird mit Eis zersetzt. Der ausfallende braune, körnige Körper wird in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und das Filtrat mit heißem Wasser gefällt. Man erhält so glänzende, weiße Blättchen, die unter vorherigem Erweichen bei 105—107° schmelzen.

0,0876 g Substanz gaben 0,1210 g Ba S O_4.

Berechnet für $C_7H_5O_2NS = 167{,}13$. S = 19,18 — Gefunden: 18,98.

μ-Methylbenzosulfazol.



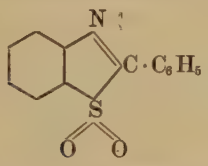
1 g 1,2-Acetylaminophenylmethylsulfon wird mit 3 ccm Phosphoroxychlorid im Ölbad allmählich auf 130° erwärmt und dann noch etwa 1 Stunde auf dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Oxychlorid mit Eis zersetzt, dabei kommt der Körper in Flocken zur Abscheidung. Aus sehr

verdünntem Alkohol umkrystallisiert erhält man den Körper in glänzenden glasklaren Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 149—150° liegt.

0,0841 g Substanz gaben 0,1090 g Ba S O_4.

Berechnet für $C_8H_7O_2NS$ = 181,15. Gefunden:
S = 17,70 17,80.

μ-Phenylbenzosulfazol.

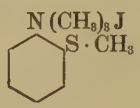


1 g o-Benzoylaminophenylmethylsulfon wird mit 3 ccm Oxychlorid in der oben angegebenen Weise behandelt. Die Redaktionsmasse wird mit Eis zersetzt und der erhaltene Niederschlag nach dem Absaugen mit Alkohol ausgekocht. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert erhält man ein weißes Krystallpulver, dessen Schmelzpunkt bei 169—170° liegt.

0,1115 g Substanz gaben 0,1043 g Ba S O_4.

Berechnet für $C_{13}H_9O_2NS$ = 243,16. Gefunden:
S = 12,59 12,85.

o-Sulfmethylbenzoltrimethylammoniumjodid.



Zur Darstellung dieses Körpers werden 14 g o-Aminophenylmethylsulfid mit 42 g Jodmethyl und Methylalkohol im Einschlußrohr 6 Stunden lang im

Wasserbad erhitzt. Der Inhalt der Röhren wird dann noch warm ausgegossen. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge des Ammoniumjodids in derben Krystallen ab. Man saugt ab, wäscht mit wenig Methylalkohol nach und krystallisiert aus Wasser um. Die methylalkoholischen Mutterlaugen werden zur Trockne eingedunstet und der Rückstand aus Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen schwefliger Säure umkrystallisiert. Das Ammoniumjodid krystallisiert in derben Prismen, die bei 162—163° unter Zersetzung und Abgabe von Jodmethyl schmelzen. Es löst sich sehr leicht in Methylalkohol, leicht in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser und Alkohol.

0,2079 g Substanz gaben 0,1570 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{16}NSJ = 309{,}07$.	Gefunden:
J = 41,04	40,82.

Das Ammoniumjodid gibt mit Jod zwei verschiedene Perjodide, die zwei bzw. vier Atome addiertes Jod enthalten.

Dijodadditionsprodukt: 0,5 g Ammoniumjodid werden in wenig heißem Methylalkohol gelöst und eine heiße Lösung von 0,5 g Jod in wenig Methylalkohol zugesetzt. Bei mehrtägigem Stehen scheidet sich das Perjodid, das in Methylalkohol verhältnismäßig leicht löslich ist, in monoklinen Blättern ab, die in der Aufsicht violett, in der Durchsicht braun gefärbt sind. Das Perjodid ist unlöslich in Äther, Benzin und Wasser. Beim Schütteln seiner Lösungen mit Bisulfitlauge gibt es das addierte Jod wieder ab.

0,1487 g Substanz verbrauchten 27,12 ccm $\frac{n}{50}$ Thiosulfat.

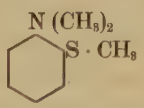
Berechnet für $C_{10}H_{16}NSJ$: $J_2 = 563{,}01$	Gefunden:
$J_2 = 45{,}09$	45,54

Tetrajodadditionsprodukt: Eine heiße methylalkoholische Lösung von 0,5 g Ammoniumjodid wird mit einer heißen Lösung von 1 g Jod in wenig Methylalkohol versetzt. Bei mehrtägigem Stehen scheidet sich das Perjodid in prächtigen dunkelblauschwarzen Nadeln ab.

0,1136 g Substanz verbrauchten 28,45 ccm $\frac{n}{50}$ Thiosulfat.

Berechnet für $C_{10}H_{16}NSJ$: $J_4 = 816{,}95$	Gefunden:
$J_4 = 62{,}15$	62,53

o-Dimethylaminophenylmethylsulfid.



Das o-Sulfmethylbenzoltrimethylammoniumjodid spaltet, wie schon erwähnt, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Jodmethyl ab und geht in das o-Dimethylaminophenylmethylsulfid über. Das Ammoniumjodid wird in einem Kolben mit angeschmolzener

Vorlage im Vakuum destilliert, es zersetzt sich bei 15 mm Druck bei 172—176°, wobei unter Aufschäumen Jodmethyl entweicht und die Dimethylbase als dickes, hellgelbes Öl übergeht.

0,1910 g Substanz gaben 0,2646 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{13}NS = 167,20$	Gefunden:
S = 19,17	19,03

Die Base hat einen dem Dimethylanilin sehr ähnlichen Geruch; sie löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht, unlöslich ist sie in Wasser. Das salzsaure Salz, welches in kleinen, weißen Nädelchen krystallisiert, ist außerordentlich leicht wasserlöslich und zerfließt an der Luft.

Das o-Dimethylaminophenylmethylsulfid läßt sich auch gewinnen, wenn man 3 g o-Aminophenylmethylsulfid mit 25 ccm Methylalkohol, der mit Salzsäure gesättigt ist, im Einschlußrohr 16 Stunden lang im Petroleumofen auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten und vorsichtigem Öffnen der Bombe spült man den Inhalt in einen Kolben, macht mit Natronlauge alkalisch, treibt die Dimethylverbindung mit Wasserdampf über und nimmt sie mit Äther auf. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Öl geht bei einem Druck von 20 mm bei 130° fast farblos über.

Endlich gelingt die Darstellung auch, wenn man das o-Aminophenylmethylsulfid in alkalischer Suspension bei Wasserbad-Temperatur mit einem kleinen Überschuß von Dimethylsulfat gut schüttelt. Man

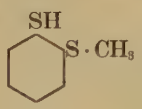
unterwirft dann der alkalischen Wasserdampfdestillation und verfährt weiter wie oben.

Trotz zahlreicher unter den verschiedensten Bedingungen angestellter Versuche ist es leider nicht gelungen, eine dem Nitrosodimethylanilin entsprechende Verbindung zu erhalten.

Derivate des o-Benzoldimerkaptans.

Vermittels der Leuckartschen Xanthogenmethode läßt sich das o-Aminophenylmethylsulfid über die Diazoverbindung in Derivate des o-Benzoldimerkaptans überführen; jedoch sind die Ausbeuten recht mäßig. Es wurden deshalb aus diesem sowie aus dem in der Einleitung angeführten Grunde außer den im Folgenden beschriebenen Versuchen keine weiteren Untersuchungen über diesen interessanten Körper angestellt.

o-Benzoldimerkaptanmonomethyläther.



7 g o-Aminophenylmethylsulfid werden in 100 ccm Wasser plus 15 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 4 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser unter guter Kühlung diazotiert. Die klare, möglichst neutrale Diazolösung läßt man am Rührwerk in eine auf 60—70° gehaltene Lösung von 20 g

äthylxanthogensaurem Kali in 150 ccm Wasser zutropfen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung scheidet sich ein braunes Öl ab, das auch im Eisschrank nicht erstarrt. Der ölige Xanthogenester wird von der übrigen Flüssigkeit im Scheidetrichter getrennt und direkt auf das Merkaptan weiter verarbeitet. Der aus 7 g Base erhaltene Ester wird in 200 ccm Alkohol gelöst und mit 15 g Kali verseift. Am Ende der Verseifung, die nach 8—10stündigem Kochen erreicht ist, werden zur Reduktion von etwas gebildetem Disulfid 5 g Natriumsulfid zugesetzt. Die klare Lösung wird direkt in konzentrierte Salzsäure filtriert. Das Merkaptan wird nun mit Wasserdampf übergetrieben. Die Hauptmenge des zuerst übergehenden Alkohols, welcher erhebliche Mengen Merkaptan enthält, wird gesondert aufgefangen. Sobald das Destillat trübe läuft, wechselt man die Vorlage. Da das als Öl übergehende Merkaptan nicht erstarrt, wird es ausgeäthert, der Auszug über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und das Merkaptan im Vakuum destilliert. Es geht bei 20 mm Druck bei 128° über. Um die in dem alkoholischen Destillat enthaltenen beträchtlichen Mengen des Merkaptans zu gewinnen, verfährt man am besten folgendermaßen: Das Destillat wird alkalisch gemacht, der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen und dann der alkalische Destillationsrückstand entweder I. mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und das so in Freiheit gesetzte Merkaptan mit Wasserdampf übergetrieben und mit dem anderen Destillat zusammen weiterverarbeitet, oder II. mit überschüssigem Dimethylsulfat geschüttelt und der gebildete Dimethyläther mit Äther ausgezogen.

Die Ausbeuten an Merkaptan betragen im besten Falle 30%; es konnte deshalb wegen der geringen Menge die Hauptfraktion nicht nochmals fraktioniert werden. Die Analyse läßt deshalb einen Mangel an Schwefel erkennen, der jedoch nicht so groß ist, um irgend einen Zweifel an der Konstitution des Körpers aufkommen zu lassen. Überdies war eine Schwefelbestimmung der zur näheren Charakterisierung des Merkaptans hergestellten Benzoylverbindung innerhalb der Fehlergrenzen.

Das Merkaptan, ein Öl von penetrantem, widerlichen Geruch, ist schwach gelb gefärbt; es löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln verhältnismäßig leicht, unlöslich ist es in Wasser.

0,1753 g Substanz gaben 0,5026 g $BaSO_4$.

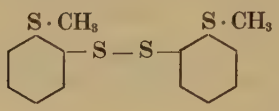
Berechnet für $C_7H_8S_2 = 156{,}17$	Gefunden:
S = 41,06	39,39.

Benzoylverbindung. 2 g des Merkaptans werden in Alkali, worin es verhältnismäßig nicht leicht löslich ist, aufgelöst und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid gut geschüttelt. Die Lösung erwärmt sich und beim Abkühlen scheidet sich die in der Wärme ölige Benzoylverbindung in Flocken ab, die aus Alkohol umkrystallisiert als weißes, feinkrystallines Pulver vom S. P. 74—75° erhalten werden. Der Körper ist sehr leicht löslich in Eisessig, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Benzin, unlöslich in Wasser.

0,1987 g Substanz gaben 0,3528 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{12}OS_2 = 260{,}21$	Gefunden:
S = 24,64	24,38.

o,o'-Disulfmethyldiphenyldisulfid.

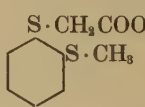


Versetzt man eine warme, alkoholische Lösung des o-Benzoldimerkaptanmonomethyläthers mit einer warmen alkoholischen Lösung von Ferrichlorid, so fällt beim Abkühlen das Disulfid in Blättchen aus. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man flache, lanzettförmige Blättchen, die schwach gelb gefärbt sind und deren S. P. bei 86—88° liegt. Das Disulfid ist leicht löslich in Eisessig und Chloroform; in Alkohol, Benzol und Benzin in der Wärme leicht, weniger in der Kälte, unlöslich in Wasser.

0,1328 g Substanz gaben 0,3984 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{14}S_4 = 310{,}34$	Gefunden:
S = 41,32	41,22.

o-Sulfmethylphenylthioglykolsäure.



Zur Darstellung dieses Körpers versetzt man die heiße alkalische Lösung des Merkaptans mit einer heißen alkalischen Lösung von Monochloressigsäure

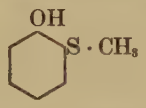
und kocht dann noch kurz auf. Säuert man nach dem Abkühlen mit Salzsäure an, so scheidet sich das Kondensationsprodukt in weißen Flocken ab, welche man abfiltriert. Man erhält den prächtig krystallisierenden Körper in langen, glasglänzenden Spießen, wenn man ihn in wenig Alkohol, worin er spielend löslich ist, löst, die heiße Lösung mit dem gleichen Volum heißen Wassers versetzt und über Nacht ruhig stehen läßt. Der S. P. liegt bei 127—128°. Der Körper löst sich sehr leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol, nicht in Benzin und Wasser.

0,1372 g Substanz gaben 0,3016 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2S_2 = 214{,}17$ Gefunden:
$S = 29{,}94$ 30,20.

II. o-Phenolmerkaptan und Derivate.

S-Methyläther des o-Phenolmerkaptans.



28 g o-Aminophenylmethylsulfid werden in 400 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst; diese Lösung wird unter Zusatz von etwas Eis mit einer Lösung von 14 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser diazotiert. Diese Diazolösung wird dann ohne vorheriges Kochen einer lebhaften Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Phenol als hellgelbes Öl übergeht. Das Destillat wird ausgeäthert, über Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurück-

bleibende Öl geht im Vakuum bei 15 mm Druck bei 95—97° als schwach gelb gefärbtes Öl von eigentümlichen phenolartigem Geruche über. Das Phenol löst sich leicht in Alkalien sowie in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, in Wasser dagegen nur sehr wenig. Die Ausbeuten betrugen bis 70% der theoretischen.

0,1800 g Substanz gaben 0,3023 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_8OS = 140{,}12$	Gefunden:
$S = 22{,}88$	23,06

Da die Acetylverbindung des Phenols flüssig war, wurde sie nicht weiter untersucht; jedoch wurde in der Benzoylverbindung ein zur Charakterisierung des Phenols sehr geeigneter, prächtig krystallisierender Körper gefunden. Zu seiner Darstellung verfährt man wie folgt:

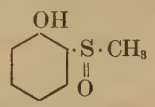
Benzoylverbindung: 2 g des Phenols werden in 15 ccm $^2/_1$ n Natronlauge gelöst und mit 3 g Benzoylchlorid gut geschüttelt. Die Mischung erwärmt sich ziemlich stark. Beim Abkühlen scheidet sich die in der Wärme ölige Benzoylverbindung in derben Knollen ab, welche aus Petroläther in prächtigen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 63—64° auskrystallisieren. Die Verbindung ist in Eisessig, Alkohol, Äther, Benzol und Benzin sehr leicht löslich, schwerer in Petroläther, unlöslich in Alkali und Wasser.

0,2249 g Substanz gaben 0,2118 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2S = 244{,}17$	Gefunden:
$S = 13{,}13$	12,94

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Phenol liefert je nach der Konzentration und Temperatur Sulfoxyd oder Sulfon.

o-Phenolmethylsulfoxyd.

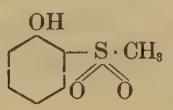


2 g des Phenols werden in 5 ccm Eisessig gelöst und in der Kälte mit 2 ccm Perhydrol (30 %ig) versetzt. Sobald nach kurzer Zeit Erwärmung eintritt, kühlt man ab und läßt über Nacht stehen. Nach dem Abdunsten des Eisessigs bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleiben durchsichtige, glasglänzende Tafeln, die aus Wasser umkrystallisiert den Schmelzpunkt 126 bis 127° zeigen. Aus Wasser erhält man feine, federförmig verwachsene Nädelchen. Der Körper ist in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich, in warmem Wasser leicht, weniger in kaltem, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol, Benzin und Äther. Der Körper setzt aus Jodkalium Jod in Freiheit, womit seine Konstitution als Sulfoxyd bewiesen ist.

0,1766 g Substanz gaben 0,2657 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_8O_2S = 156,12$	Gefunden:
$S = 20,54$	20,67.

o-Phenolmethylsulfon.

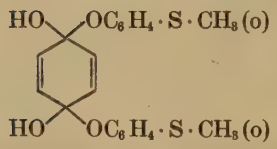


2 g des Phenols werden in 8 ccm Eisessig gelöst, mit 9 ccm Perhydrol (30%ig) versetzt und etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem man den Eisessig auf dem Wasserbade abgedunstet hat, hinterbleibt ein dickes Öl, welches beim Erkalten zu einer kristallinen Masse erstarrt, die am besten aus Wasser umkristallisiert wird. Man erhält auf diese Weise derbe Blättchen vom Schmelzpunkt 90—92°. Der Körper ist in Alkohol leicht löslich, ebenso in warmem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Chloroform, sehr schwer in Benzol und Benzin, unlöslich in Äther.

0,1931 g Substanz gaben 0,2637 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_8O_3S = 172,12$	Gefunden:
$S = 18,63$	18,76.

Phenochinon.



Die Einwirkung von Phenolen auf Chinone führt bekanntermaßen zu tief gefärbten Verbindungen, in denen eine Additionsverbindung von 2 Molekülen Phenol an ein Molekül Chinon vorliegt. Wie zu erwarten war, zeigt das o-Phenolmethylsulfid dieselbe Eigenschaft; die erhaltene Verbindung unterscheidet sich von der analogen Verbindung des Phenols nur durch die viel tiefere Farbe.

2 Mol. o-Phenolmethylsulfid und 1 Mol. Chinon werden jedes für sich in Ligroin gelöst, die Lösungen zusammengeschüttet, darauf kurz erwärmt und die Lösung in eine flache Schale gegossen. Beim Abdunsten des Ligroins scheidet sich das Phenochinon aus der schwach gelben Lösung in tief schwarzvioletten, seidenglänzenden, verfilzten Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 44—45° liegt. Die Verbindung dissoziiert in Lösungsmitteln vollständig, so daß die Lösungen nur schwach gelb gefärbt sind.

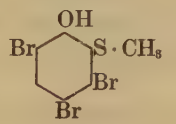
0,1001 g Substanz gaben 0,1256 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{30}H_{20}O_4S_2 = 388{,}24$	Gefunden:
S = 16,91	17,22.

Die Einwirkung von Brom auf das o-Phenolmethylsulfid

verläuft je nach dem angewandten Lösungsmittel verschieden. Läßt man Brom in Eisessiglösung einwirken, so tritt Kernsubstitution ein, während hingegen mit Chloroform als Lösungsmittel ein Perbromid erhalten wird.

1-Oxy-2-sulfmethyl-3,4,6-tribrombenzol.



1,4 g (1 Mol) des Phenols werden in Eisessig gelöst und mit 4,8 g (3 Mol) Brom, die in 10 ccm

Eisessig gelöst sind, versetzt. Die Lösung erwärmt sich stark und es entweicht in Strömen Bromwasserstoff. Man läßt nun über Nacht stehen, saugt die ausgeschiedenen weißen Krystallblättchen ab und wäscht mit wenig Eisessig nach. Aus den Mutterlaugen kann durch Abdunsten des Eisessigs noch eine Portion gewonnen werden. Aus Methylalkohol schießt die Bromverbindung in schönen, verfilzten, langen Nadeln von rein weißem Seidenglanz an, deren Schmelzpunkt bei 109—110° liegt.

Der Körper ist in Benzol und Chloroform sehr leicht und in Eisessig leicht löslich; Alkohol und Benzin lösen in der Wärme leicht, kalt weniger. In Wasser ist der Körper unlöslich.

0,2053 g Substanz gaben 0,3047 g Ag Br und 0,1283 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_5OSBr_3 = 380,00$	Gefunden:
Br = 63,13	63,16
S = 8,44	8,58

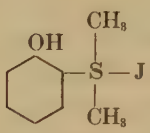
Perbromid: 1,4 g des Phenols werden in 20 ccm Chloroform gelöst und mit einem Überschuß von Brom versetzt. Reichliches Entweichen von Bromwasserstoff weist auf Kernsubstitution hin. Nach einigem Stehen scheiden sich orange gefärbte Knöllchen ab, die man absaugt und etwa 1 Stunde im Vakuumexsikkator trocknet. Beim Anreiben mit Bisulfitlauge und Eisessig geht das Perbromid in das beschriebene Tribromderivat über.

0,7912 g Substanz verbrauchten 28,78 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat.

Berechnet für $C_7H_5OSBr_3 \cdot Br_2 = 539,84$	Gefunden:
Br = 29,6	29,07

Überführung des o-Phenolmethylsulfids in das o-Phenoldimethylsulfoniumjodid und Derivate.

o-Phenoldimethylsulfoniumjodid.

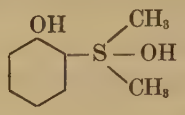


Zur Herstellung des Sulfoniumjodids werden 2 g o-Phenolmethylsulfid und 2 g Jodmethyl im Bombenrohr im siedenden Wasserbad 2—3 Stunden erhitzt. Das nach dem Abkühlen in der Bombe befindliche sehr zähe, braune Öl erstarrt beim Anreiben zu einem hellgelben Krystallbrei, welcher abgesaugt und mit Äther gut nachgewaschen wird. Zur Reinigung löst man unter nur gelindem Erwärmen in wenig Alkohol und überschichtet darauf mit Äther. Man erhält so nach einigem Stehen glänzend weiße, spießförmige Nadeln vom S. P. 90—91°. Das Jodid löst sich sehr leicht in Alkohol, leicht in Wasser und Eisessig; beim Erhitzen mit Eisessig zerfällt es in seine Komponenten, ebenso beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

0,1577 g Substanz gaben 0,1315 g AgJ und 0,1322 g $BaSO_4$.

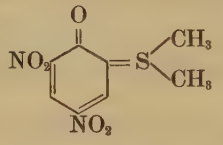
Berechnet für $C_8H_{11}OJS = 281{,}08$	Gefunden:
J = 45,07	45,07
S = 11,38	11,52

o-Phenoldimethylsulfoniumhydroxyd.



2 g o-Phenoldimethlsulfoniumjodid werden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 2 g frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd in einem kleinen Erlenmeyer unter öfterem Schütteln ½ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Zeigt eine abfiltrierte Probe keine Jodreaktion mehr, so filtriert man von dem ausgeschiedenen Jodsilber und überschüssigen Silberoxyd ab und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein; dabei trübt sich die Lösung durch Ausscheidung von ganz fein verteiltem Silberoxyd, von dem man abfiltrieren muß. Die letzten Reste des Wassers verdunstet man im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure. Das Hydroxyd konnte jedoch nicht in fester Form erhalten werden. In Wasser löst es sich spielend; die Lösung reagiert ziemlich stark alkalisch und besitzt einen laugenhaften Geschmack.

4,6-Dinitro-o-dimethylthioniumchinon.



2 g Sulfoniumjodid werden mit 6 ccm Salpetersäure 1,4 übergossen. Dabei tritt sofort kräftige Ent-

wicklung von Stickoxyden und eine krystalline Ausscheidung von Jod ein. Man kocht nun so lange bis alles Jod ausgetrieben und die Stickoxydentwicklung aufgehört hat. Die hellbraune Flüssigkeit wird sodann auf dem Wasserbade bis zu Syrupkonsistenz eingedampft und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, wobei sich das Thioniumchinon als dicker, gelber Krystallbrei ausscheidet. Der erhaltene Körper wird am besten aus viel heißem Wasser umkrystallisiert, wobei man ihn in gelben, verfilzten Nädelchen erhält, die bei 223° zu schmelzen beginnen und bei 228° unter Zersetzung zu einer braunroten Masse zusammengeschmolzen sind.

Das 4,6-Dinitro-o-dimethylthioniumchinon ist in Eisessig mäßig löslich, schwer in Wasser und Alkohol, unlöslich in kalten Alkalien.

0,1274 g Substanz gaben 0,1236 g $BaSO_4$.

0,1011 g Substanz gaben bei 13° C und 744,5 mm Druck V = 10.03 ccm Stickstoff.

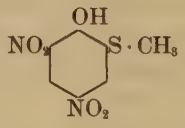
Berechnet für $C_8H_8O_5N_2S = 244,20$	Gefunden:
S = 13,13	13,32
N = 11,50.	11,59.

0,2878 g Substanz gaben in 25 g Eisessig eine anfängliche Erhöhung des Siedepunktes um 0,08°; das entspricht einem Mol. Gewicht von 431, während sich für das dimoleculare Thioniumchinon 488,40 berechnen. Im Verlaufe von etwa 1 Stunde stieg der Siedepunkt dauernd, um endlich bei einer Erhöhung von 0,16° konstant zu bleiben. Diese Erscheinung weist auf eine Entpolymerisierung hin. Wie gleich gezeigt werden wird, geht das Thioniumchinon beim Kochen mit Eis-

essig und anderen Lösungsmitteln quantitativ in das 4,6-Dinitro-1-oxyphenyl-2-methylsulfid über, dem das Mol. Gewicht 230,18 zukommt. Aus der gefundenen Erhöhung des Siedepunktes von 0,16° berechnet sich 215. Beim Abkühlen der Eisessiglösung scheidet sich das Dinitromethylsulfid in gelben Blättchen aus; es dürfte somit erwiesen sein, daß dem Thioniumchinon die doppelte Moleculargröße zukommt. Damit steht im besten Einklange, daß das Thioniumchinon keine von den typischen Chinonreaktionen zeigt.

Charakteristisch für das Chinon ist die Leichtigkeit, mit der es in das 4,6-Dinitro-1-oxyphenyl-2-methylsulfid übergeht. Wird es z. B. mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Eisessig, Alkohol erhitzt, so geht es mehr oder weniger schnell quantitativ in dieses Sulfid über.

4,6-Dinitro-1-phenol-2-methylsulfid.



2 g Dinitro-o-dimethylthioniumchinon werden mit 12 ccm 35%iger Bromwasserstoffsäure erhitzt; dabei geht das Chinon zunächst in Lösung. Plötzlich scheidet sich jedoch durch die ganze Lösung ein gelber, krystalliner Körper aus, man kocht noch kurz auf und die Umwandlung ist beendet. Das Sulfid wird aus Alkohol umkrystallisiert in goldgelben, glänzenden, dünnen Blättern erhalten, die bei 130—131° schmelzen.

In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist das Sulfid leicht löslich, ebenso in Ammoniak und Alkali. Aus seinen alkalischen Lösungen, welche tiefrot gefärbt sind, wird das Sulfid mit Säuren wieder gefällt. In Wasser ist es fast unlöslich; es ist ausgezeichnet durch seine vorzügliche Krystallisationsfähigkeit.

0,1048 g Substanz gaben 0,1072 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_6O_5N_2S = 230,18$	Gefunden:
$S = 13,93$	14,05

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Kgl. Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seine gütige Unterstützung und für seinen mir in reichem Maße erteilten Rat meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Ferner bin ich **Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers** sowie **Herrn Prof. Dr. K. Fries** für das rege Interesse, das sie mir stets entgegenbrachten, zu großem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Georg Siebert, evangelischen Bekenntnisses, Preuße, wurde am 11. Februar 1889 als Sohn des kaufmännischen Bergbeamten Ferdinand Siebert zu Soborten bei Teplitz-Schönau in Nordböhmen geboren. Von meinem 6. Lebensjahre ab besuchte ich die evangelische Volksschule Teplitz-Schönau, sodann vom Herbst 1899 bis Ostern 1903 das K. und k. Staats- und Obergymnasium zu Teplitz-Schönau. Infolge Wohnungswechsels meiner Eltern besuchte ich von Ostern 1903 bis Ostern 1904 das Wettinergymnasium zu Dresden A. und infolge neuerlicher Veränderung des Wohnsitzes von Ostern 1904 ab das Großherzogl. hessische Gymnasium zu Bensheim a. d. B., welches ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen. Ostern 1909 bis Herbst 1910 lag ich meinem Studium an der Großherzoglichen Technischen Hochschule zu Darmstadt ob, im Wintersemester 1910 ließ ich mich an der Universität Marburg immatrikulieren. Hier bestand ich am 9. Januar 1912 das chemische Verbandsexamen in anorganischer und am 23. Mai 1912 in organischer Chemie. Im März des Jahres 1912 wurde mir mein guter Vater durch den Tod entrissen. In den Monaten August und September 1912 arbeitete ich bei Herrn Dr. Hans Fischer an der II. med. Klinik zu München. Vorliegende Arbeit wurde während der letzten drei Semester am chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Das examen rigorosum bestand ich am 25. Februar 1914. Seit dem 1. April leiste ich eine achtwöchige Übung bei dem Hohenzollernschen Fußartillerie-Regiment Nr. 13 in Ulm a. d. Donau ab. Vom 1. Juni ab bin ich als Chemiker an der Chemischen Fabrik Griesheim — Elektron angestellt.

Meiner Dienstpflicht genügte ich vom 1. Oktober 1910 bis zum 31. September 1911 bei dem Fußartillerie-Regiment Generalfeldzeugmeister (Brandenburgisches Nr. 3) zu Mainz.